

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 42 . العدد 8

1442 هـ - 2021 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. ناصر سعد الدين
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	د. محمد هلال
عضو هيئة التحرير	د. فهد شريباتي
عضو هيئة التحرير	د. معن سلامة
عضو هيئة التحرير	د. جمال العلي
عضو هيئة التحرير	د. عباد كاسوحة
عضو هيئة التحرير	د. محمود عامر
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الحسن
عضو هيئة التحرير	د. سونيا عطية
عضو هيئة التحرير	د. ريم ديب
عضو هيئة التحرير	د. حسن مشرقي
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. نزار عبشي

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

سورية . حمص . جامعة البعث . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

. موقع الإنترنت : www.albaath-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
 - طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
 - إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
 - إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.
 - إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.
 - يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1- مقدمة
 - 2- هدف البحث
 - 3- مواد وطرق البحث
 - 4- النتائج ومناقشتها .
 - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
 - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
 - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
 - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
 - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
 - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.
- 10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:
آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة .
وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة.
مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News ,
Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و
التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون ألف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة		
40-11	أ.د.رياض العبدالله أ.د. أيمن كسيبي أنجيلا عوض	دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe
68- 41	د. ديب باكير سلاف سمير ابراهيم	دراسة الإرجاع الكهروكيميائي للنيمسولايد في الوسط المعتدل على مسرى الغرافيت الزجاجي
88-69	بيان الكيلاني د. ثناء شريتح د. محمد مضر الخضر	اصطناع ودراسة طيفية لمشتق ثنائي فينيل هيدرازون ومعدناته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية $[Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]$
126-89	أ.د. علي يوسف د. ثناء شريتح سهير علي	اصطناع وتوصيف بولي [2,2- ثنائي (4- أكريلات فينيل) بروبان]
150-127	وفاء الرحال د. جورج غندور د. محمد بكداش	دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في محافظة حمص

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe

* أ.د.رياض العبدالله، **أ.د. أيمن كسيبي، *** أنجيلا عوض

ملخص البحث

تم في هذا العمل ترسيب أفلام رقيقة من سيلينيد الكاديوم بطريقة التبخير الحراري (PVD) في الخلاء تحت ضغط 10^{-5} torr على ركيزة مسخنة عند الدرجة 145°C ثم لُذنت هذه الأفلام بالهواء عند درجات حرارة ($250, 300^{\circ}\text{C}$) لمدة 1h، وتم دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للعينات المحضرة قبل وبعد التلدين. أظهر تحليل XRD أن هذه الأفلام متعددة التبلور لها بنية سداسية من النوع hexagonal (wurtzite) باتجاه مفضل (002). بيّنت صور المجهر الإلكتروني SEM أن الأفلام متجانسة بشكل كروي تقريباً، أشارت نتائج EDX إلى أن أفلام CdSe تشكلت من العنصرين Cd و Se بنسبة: $\frac{53.83\text{Cd}}{46.17\text{Se}}$. أظهرت نتائج تحليل السبيكتروفوتوميتر أن هذه الأفلام ذات نفوذية عالية قد تصل الى ~76% في المجال تحت الأحمر القريب من أجل الأفلام الملدنة عند الدرجة (300°C) بينما كانت ~55% قبل التلدين. كما حُسب المجال المحظور (الفجوة الطاقية) حيث وجد أنه يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين ويأخذ القيم (2.32, 2.44, 2.5eV) للأفلام المحضرة عند درجات الحرارة

($145, 250, 300^{\circ}\text{C}$) (حيث 145°C درجة حرارة الترسيب) على الترتيب. أيضاً تم حساب قرينة الانكسار (n) ومعامل التخامد (k) للعينات وكان سلوكها يتفق مع

كلمات مفتاحية: أفلام رقيقة من CdSe، التبخير الحراري في الخلاء، المجال المحظور.

(* أستاذ دكتور في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(** أستاذ دكتور في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(*** طالبة ماجستير في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

Study of optical properties of CdSe thin films

Riad Alabdullah*, Ayman Ksiby **,Angela Awad ***

Abstract

In this work, CdSe thin films were deposited by thermal evaporation technique PVD under a pressure of 10^{-5} torr on the hot substrate at 145 °C the deposited CdSe thin films are annealed in the air atmosphere for 1h at 250 and 300 °C. The structural and optical properties for as-deposited and annealed samples were studied. X-ray diffraction analysis indicates that the films are polycrystalline, having hexagonal (wurtzite) structure with prefer orientation (002). The SEM analysis showed the films were homogenous and have spherical shape. EDX results indicated that the prepared CdSe thin films were formed from two components Cd and Se by a ratio of $(\frac{53.83\text{Cd}}{46.17\text{Se}})$. The spectrophotometer analysis of transmittance and reflectivity showed that these films has high transmittance ~76% in IR for annealed films at (300°C) while it was ~55% for un-annealing films. The optical energy band gap was increased with increasing annealing temperature and takes value (2.32-2.44- 2.5 eV) for (145-250-300 °C) (while 145 °C the as-deposition temperature). Also The relation of the extinction coefficient (K) and the refractive index (n) with wavelength have also been calculated and its behavior was consistent with

Keywords: CdSe thin film ,thermal evaporation technique ,band gap.

*) PHD student,

*) professor of physics, Department of physics -Faculty of science- AlBaath university Homs-Syria.

**) professor of physics, Department of physics -Faculty of science- AlBaath university *

***)Master Student Department of physical -Faculty of science-Albaath university Homs-Syria Homs-Syria.

1. مقدمة

بات معروفاً لدى معظم المهتمين في تصنيع الأدوات الإلكترونية أهمية الأفلام الرقيقة (Thin films) لما لها من استخدامات واسعة ومتنوعة في العديد من التطبيقات الإلكترونية وتعد تقنية الأفلام الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية لها [1]. تعرف الأفلام الرقيقة جداً بأنها طبقات رقيقة من المادة تقدر سماكتها بالنانومتر.

حظيت أفلام سيلينيد الكاديوم CdSe نصف الناقلية المحضرة من عناصر العمودين (II-VI) في الجدول الدوري على اهتمام كبير من الباحثين في السنوات الأخيرة [2].

وذلك بسبب خصائصها الفيزيائية الفريدة من نوعها حيث أن لديها نقطة انصهار مرتفعة (1541K) وناقلية حرارية منخفضة (0.09 w/cm.K) [3]. ومجال محظور مباشر (فجوة طاقة مباشرة) تختلف قيمته باختلاف طريقة التحضير حيث تتراوح قيمته من (1.39eV) [4] إلى 3.88eV [5] كما وأن هذه الأفلام شفافة في المجال تحت الأحمر حيث أنها تتميز بمعامل نفوذية عالي يصل إلى (~70%) [6]

إن صناعة الأفلام الرقيقة من السيلينيدات هي رخيصة وسهلة التحضير بالمقارنة مع غيرها من المركبات، بما في ذلك أفلام سيلينيد الكاديوم CdSe التي أصبحت مادة جذابة للدراسة وواعدة للإستثمار في العالم الإلكتروني والإلكتروني [7] حيث استخدمت في تطوير تقنيات حديثة ومتنوعة من الأجهزة منخفضة التكلفة مثل:

التنائيات الضوئية - الخلايا الشمسية - التصوير الإلكتروني - الليزر - الترانزستورات الرقيقة ذات الكفاءة العالية - الكشف عن أشعة غاما وغيرها... [8,9,10]

لوحظ اختلاف قيمة المجال المحظور باختلاف قيمة ال PH عند تحضير هذه الأفلام بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) حيث تراوحت قيم E_g ضمن المجال (1.76-2.09eV)

الموافقة لقيم ال PH التي تتراوح قيمتها بين (7-10) وسماكة الفيلم اختلفت أيضاً باختلاف قيمة ال PH [7].

ومن الجدير ذكره أن هذا التفاوت اللافت في قيمة E_g باختلاف شروط تحضير أفلام المركب CdSe يسهل التحكم في مجال استخدامها في التحويل الفوتوفولطائي (P-V) وغيرها من التطبيقات الإلكترونية حيث يمكن التحكم في مجال امتصاص هذه الأفلام لطيف الأشعة الشمسية باعتبار أنه يمكن إزاحة حد الامتصاص من المجال فوق البنفسجي $\lambda \approx 320\text{nm}$ وصولاً للطيف تحت الأحمر القريب $\lambda \approx 900\text{nm}$ مروراً بكامل الطيف المرئي، وهذا أمر بالغ الأهمية.

وسنلاحظ في دراستنا أن عرض المجال المحظور في عيناتنا بحدود $E_g \approx 2.3\text{ev}$.

2 - الهدف من البحث:

تحضير أفلام رقيقة من سيلينيد الكاديوم ودراسة أهم خصائصها الضوئية

3 - مواد وطرق البحث:

❖ **تنظيف الركائز:** استخدمنا في تجاربنا شرائح زجاجية من النوع MICROSCOPE SLIDS أبعادها (25.4×76.2mm) تتراوح سماكتها من (1 - 1.2mm) كركائز لأفلام المركب CdSe، في البداية غُسلت الشرائح بالماء والصابون ثم وضعت بالمزيج الكرومي لمدة 24h ثم بحمض الفوسفور الممدد لمدة 1h وبحمض كلور الماء الممدد لمدة 1h ثم غُسلت جيداً بالماء والصابون ووضعت بجهاز الأمواج فوق الصوتية لمدة نصف ساعة ثم غُسلت بالماء المقطر وتُركت لتجف بالهواء.

❖ **تنظيف حجرة التبخير:**

للحصول على أفلام ذات نقاوة عالية تنظف حجرة التبخير بمسحها بالكحول لإزالة جميع الشوائب العالقة بها.

❖ **تحضير الأفلام:** تم ترسيب الأفلام بطريقة التبخير الفيزيائي PVD بجهاز التبخير

الحراري في الخلاء، الموجود لدى هيئة الطاقة الذرية بدمشق والمصنع بالاستفادة من خدمات RD Mathis Company (وهي شركة أمريكية توفر أدوات ومصادر التبخير بمواصفات حسب الطلب) انطلاقاً من عنصره الأوليين Cd و Se حيث قمنا بعدة تجارب لخلط أوزان مختلفة من بودرة السيلينيوم مع بودرة الكاديوم وكانت نتائج التحليل العنصري EDX لهذا العينات كما يلي:

0.0375g بودرة Cd مع 0.0125g من بودرة Se كانت نسبة Cd الى Se: $\frac{61.3-Cd}{38.7-Se}$

ثم 0.0325g بودرة Cd مع 0.0175g من بودرة Se كانت نسبة Cd الى Se: $\frac{57.72-Cd}{42.28-Se}$

ولم ننجح بترسيب أفلام رقيقة من CdSe بنسبة تقترب من 1:1 إلا عندما خلطنا 0.03g من

بودرة Cd مع 0.02g من بودرة Se حيث كانت نسبة Cd الى Se: $\frac{53.83-Cd}{46.17-Se}$

وضعت البودرة في بوتقة التبخير (حيث تبعد البوتقة عن حامل الشرائح 15cm) وتم ضبط

الضغط داخل حجرة التبخير عند 10^{-5} torr ودرجة حرارة الركيزة عند $145^{\circ}C$ وذلك بضبط

الجهد عند 6V وشدة التيار عند 5.7A للحصول على هذه الدرجة (باستخدام وحدة تغذية

متغيرة الجهد والتيار 0..15VDC/0..50ADC) بينما كان الجهد المطبق على بوتقة التبخير

7V وشدة التيار 58.7A (وذلك باستخدام وحدة تغذية جهد متناوب قابل للتغيير Variable

(voltage Power Supply PWS010 0..150A-0..24V AC~

واستمرت هذه العملية حتى تمام التبخير حيث حصلنا على فيلم رقيق من CdSe سماكته

($d \approx 140nm$)

في الخطوة التالية قمنا بتلدين العينة المرسبة في الهواء عند الدرجة ($145^{\circ}C$) الى $250^{\circ}C$ و

$300^{\circ}C$ في مرمدة من النوع (Oven Dryer OD₂-L₁-F₂) ، ثم تم الكشف عن بنية

العينات باستخدام تقنية XRD و EDX وكذلك صور الماسح الإلكتروني SEM، وبعد ذلك

حصلنا على أطياف النفاذية و الإنعكاسية للأفلام المذكورة أعلاه لدراسة خصائصها الضوئية.

4 - النتائج والمناقشة:

1-4 نتائج تحليل XRD: تم استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية لدراسة البنية البلورية

للعينات المحضرة (X-ray Diffraction) XRD

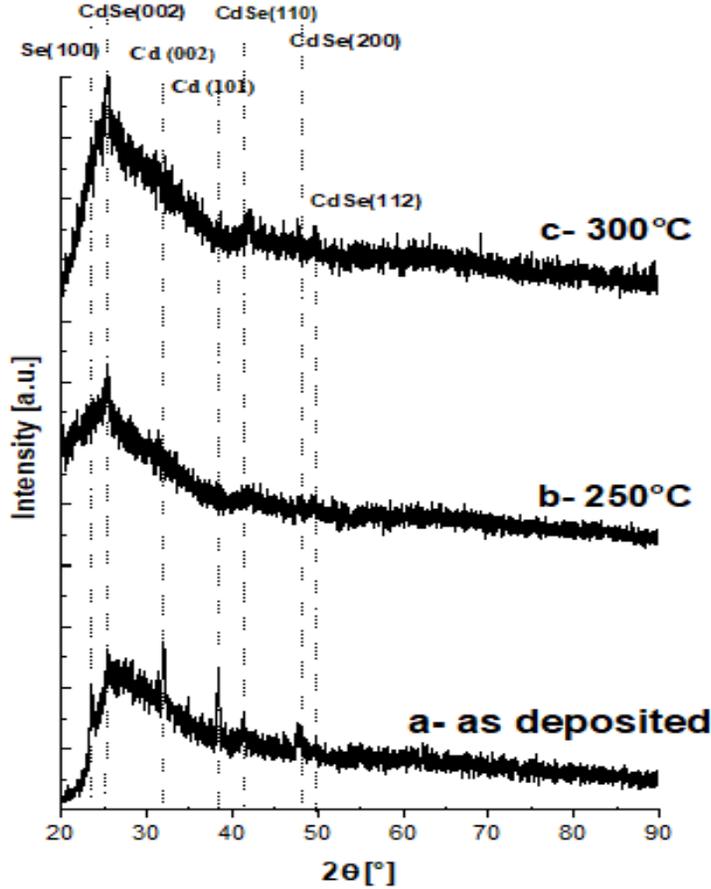
Wave length: 1.54Å - Target: Cu α - Type: Philips pw 1840

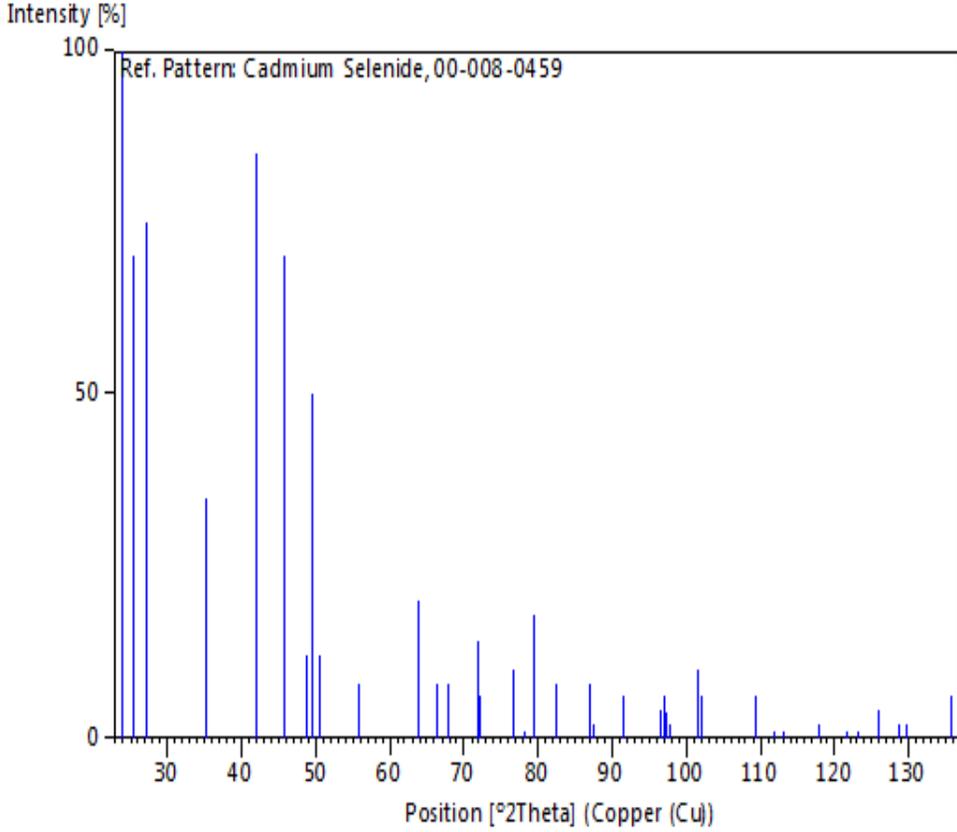
Rang (2 θ):20°- 80° -Current: 30mA - Voltage: 40kv - Speed : 5°/min

يبين الشكل (1) نتائج XRD لثلاث عينات: a - as deposited - مرسبة على ركيزة ساخنة

في الخلاء درجة حرارتها 145°C، b - ملدنة عند الدرجة 250°C لمدة 1h، c - ملدنة

عند الدرجة 300°C لمدة 1h





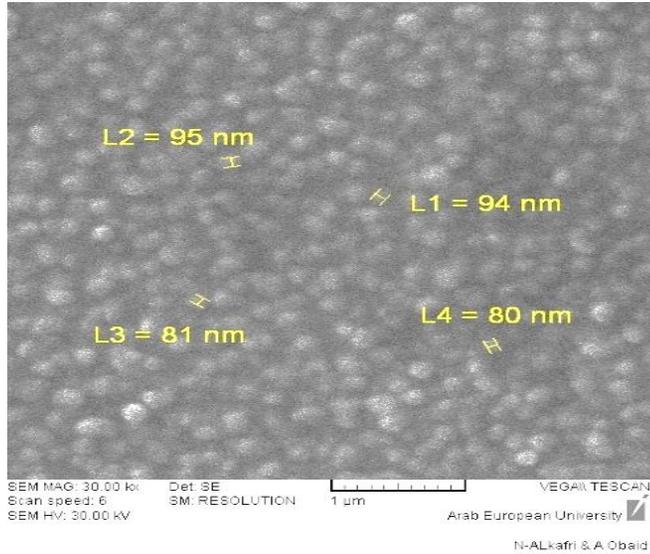
الشكل رقم 2- المخطط المرجعي لطيف XRD لأفلام CdSe ببنية سداسية من النوع hexagonal تشير نتائج XRD أن هذه الأفلام متعددة التبلور ببنية سداسية من النوع hexagonal مع وجود بقايا من Cd و Se ويتحسن التبلور بالتسخين إلى 300°C مع اختفاء لبقايا Cd و Se. يتبين من الشكل أن العينة (a) كانت تحتوي على قمم تخص الكاديوم والسيلينيوم قبل التلدين لكن بعد التلدين إلى 250°C و 300°C تلاشت هذه القمم مما يدل على زيادة معدل تفاعل السيلينيوم مع الكاديوم أثناء التسخين وتشكل المركب CdSe كما وأن أفضل تبلور كان عند الدرجة 300°C حيث يتوضح التوجه المفضل (002) الأمر الموافق للنتائج المقابلة في المرجع [6].

2-4 نتائج المجهر الالكتروني SEM : استخدم المجهر الماسح الالكتروني نموذج VIGA

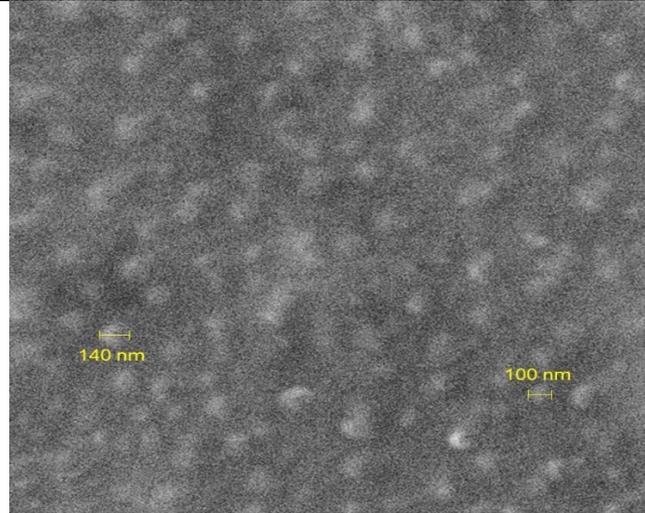
Tescan - 2 Xm (هذا الجهاز متواجد لدى هيئة الطاقة الذرية بدمشق)

يعرض الشكل (3) صور الكترو-ميكروسكوبية لعيناتنا: a - مرسبة في الخلاء على ركيزة درجة حرارتها 145°C ، b - بعد التلدين عند الدرجة 250°C لمدة 1h ، c - بعد التلدين عند الدرجة 300°C لمدة 1h

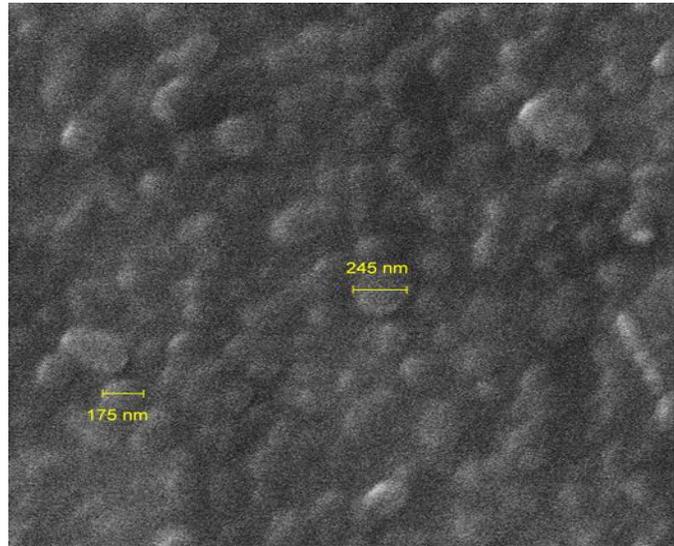
(a)



(b)



(c)



الشكل 3: تحليل SEM للأفلام المرسبة بطريقة PVD a - بدون تلمدين (مرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C) b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

تشير هذه الصور على أن هذه الأفلام عبارة عن طبقة مكونة من حبيبات متجانسة تقريبا تميل في شكلها الى الشكل الكروي الأمر الذي يمكننا من تعيين سماكة الأفلام بتقريب جيد من حساب القيمة الوسطية لأبعاد هذه الحبيبات مباشرة من الصور الإلكترونية سكوبية

يتبين من الشكل السابق أنه بزيادة درجة حرارة التلدين يزداد حجم الحبيبات حيث كانت أبعادها تتراوح بين 80 – 95 nm من أجل الأفلام المحضرة بالخلاء على ركيزة مسخنة الى 145°C ومن 100 – 145nm للأفلام المدنة عند 250°C ومن 175 – 245nm للأفلام المدنة عند 300°C وقد يعزى هذا التزايد في حجم الحبيبات الى تناقص كثافة الانتلاخ والاجهاد الأمر الذي يزيد من نموها مع تزايد درجة الحرارة وذلك دليل على تحسن البنية البلورية حيث تلاشت بقايا Cd و Se وازدادت الشدة عند التوجه المفضل (002) كما هو موضح في طيف XRD للعينة المدنة عند الدرجة 300°C وهذا ما وجدناه موافقا للنتائج المدرجة في المرجع [6]

من هذه الدراسة نكون قد حددنا متوسط حجم الحبيبات للعينات المدروسة كما يلي: العينة a (t=87.5nm) العينة b (t=120nm) العينة c (t=250nm).

ومتوسط هذه الأبعاد متقارب من قيمة السماكة المعينة أثناء التحضير.

(ملاحظة: الحبيبات الظاهرة في صور SEM لا تعبر عن حجم الحبيبات البلورية وإنما هي

عبارة عن تكتلات حجمية من الحبيبات البلورية التي تحسب من طيف XRD)

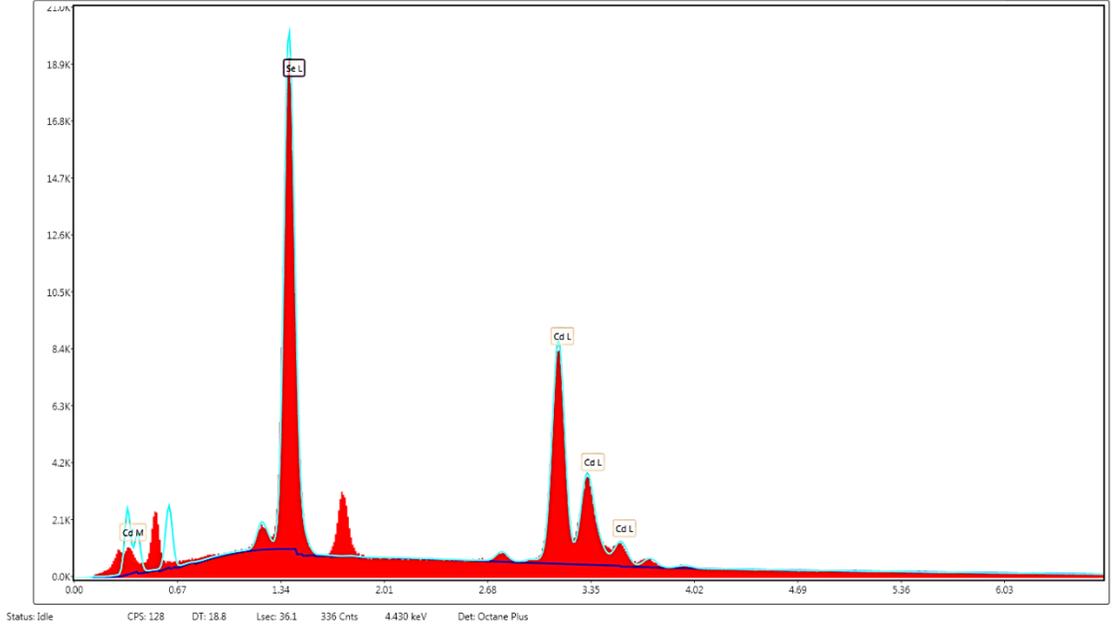
3-4 نتائج تحليل EDX: قمنا بدراسة التركيب الكيميائي للعينة المحضرة على ركيزة ساخنة

بدرجة حرارة (145°C) باستخدام تقنية تحليل تبديد طاقة الأشعة السينية (EDX) وتسمح هذه

التقنية بتحديد نسب العناصر الكيميائية التي يتألف منها المركب وهذه الوحدة مرفقة مع جهاز

المجهر الإلكتروني

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe



يعرض الشكل (4) نتائج تحليل EDX للعينة المحضرة على رقيقة بدرجة حرارة 145°C

Element	Weight %	Atomic %
Se L	37.59	46.17
Cd L	62.41	53.83

يتبين من الجدول أعلاه أن نسبة الكاديوم Cd كانت أكبر بقليل من نسبة السيلينيوم Se وهذا يدل على تشكل سويات مانحة داخل المجال المحظور تتوضع أسفل عصابة الناقلية، وهذا

يتوافق مع ما أوجده S. R. VISHWAKARMA وزملاءه [4]

4-4 الدراسة الضوئية:

يكمن جوهر دراستنا الضوئية في تعيين معامل الامتصاص وبالتالي عرض المجال المحظور لأفلام CdSe وذلك من خلال كميات قابلة للقياس:

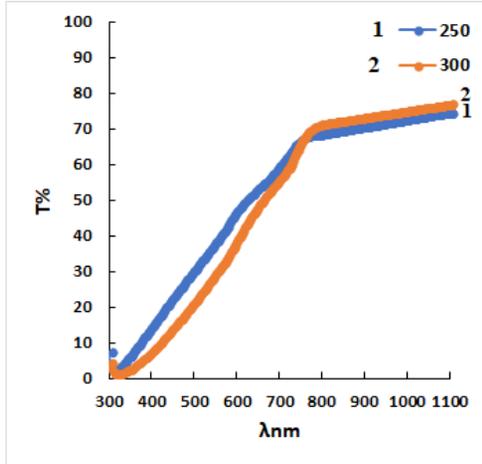
النفوذية الضوئية $T = \frac{I_T}{I_0}$ حيث I_T الشدة النافذة، I_0 الشدة الكلية الواردة) والانعكاسية R

$$R = \frac{I_R}{I_0} \text{ حيث } I_R \text{ الشدة المنعكسة ، } I_0 \text{ الشدة الكلية الواردة}$$

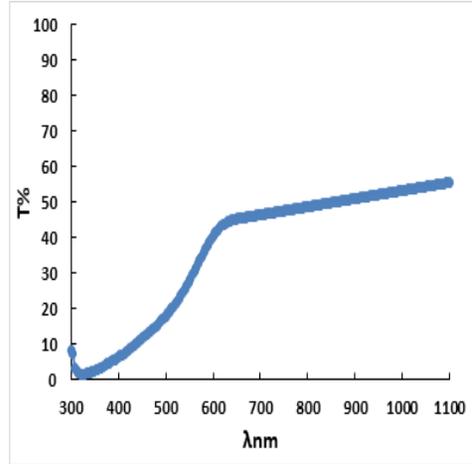
تمت دراسة النفوذية والانعكاسية في حالة الورود الناظمي بمقياس السبيكتروفوتوميتر الموجود في جامعة البعث نموذج Spectrophotometer JASCO (UV – 570) ثنائي الحزمة ويقيس في مجال الأطوال الموجية (190nm→2500nm)

1.4.4 أطيايف النفوذية: يعرض الشكل (5) أطيايف النفوذية لأفلام CdSe: a - الفيلم

المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) -b بعد تليدين الفيلم عند الدرجتين 300°C و 250°C



(b)



(a)

الشكل (5) أطيايف النفوذية لأفلام CdSe: a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة

-b (145°C) بعد تليدين الفيلم عند الدرجتين 1- 250°C و 2- 300°C

من أطيايف النفاذية للعينات المدروسة إن مجال امتصاص هذه العينات ينخفض بدءاً من الضوء الأحمر باتجاه الحافة الزرقاء لتشمل المجال المرئي.

بمقارنة طيف النفاذية للعيينة (a) مع طيف النفاذية للعينتين المدنتين في الشكل (4-b) نلاحظ تزايد النفاذية بعد التلدين لتصل العينة (c) الى حوالي 76% في المجال تحت الأحمر القريب. في حين كانت النفاذية في العينة (a) حوالي 55% في المجال تحت الأحمر القريب بالرغم من أن حجم حبيباتها أقل من حجم حبيبات العينات المدنة (بحسب تقييم الصور الميكروسكوبية) وتعليلنا لهذا التزايد في النفاذية للعينات المدنة كالتالي: عندما يسقط الضوء بشدة I_0 على عينة ما يحدث تناقص في الشدة النافذة وهذا يعود إلى الامتصاص والتبعثر في العينة.

في حالتنا هذه أظهرت أطيايف XRD أن العينة (a) لأفلام CdSe متعددة التبلور مع وجود بقايا من Cd و Se مغمورة في المركب CdSe الأمر الذي أدى الى نقصان الشدة الى 55% بسبب الامتصاص في المركب CdSe وبسبب التبعثر (Scattering) الذي تسببه بعض البقايا من Cd و Se. أما في الأفلام المدنة أشارت أطيايف XRD الى اختفاء بقايا Cd و Se الأمر الذي يؤدي إلى تقليل الضياع الناتج عن تبعثر الضوء بواسطة ذرات Cd وذرات Se وبالتالي ازدادت النفاذية في الشكل (4-b)

24.4. أطيايف الانعكاسية:

يعطى قانون انحفاظ الطاقة الضوئية بالعلاقة:

$$A+R+T=1 \quad (1)$$

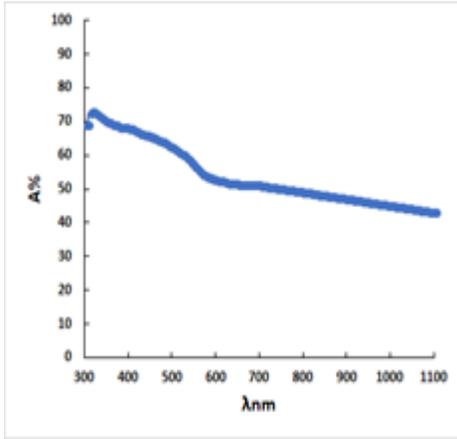
A: الامتصاصية (وهي فقد الطاقة الضوئية ضمن العينة قبل نفوذ الضوء منها)

نستدل من هذه العلاقة على سلوك طيف الامتصاص من خلال الامتصاصية

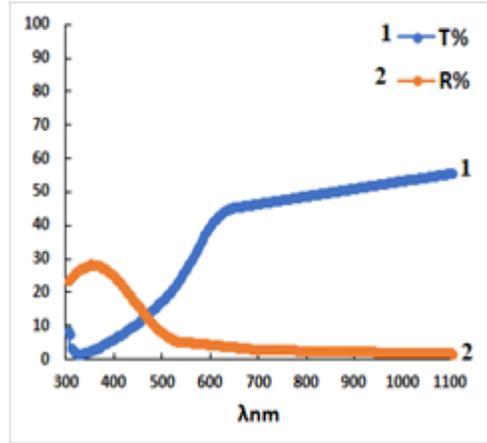
$$A = 1 - (R + T) \quad (2)$$

إن دراسة تغير المجموع (R+T) ، توضح لنا سلوك الامتصاص ومجال امتصاص الضوء في المركب CdSe . ولهذه الغاية نجري مقارنة بين العينات المحضرة:

1 - فيلم مرسب في الخلاء على ركيزة مسخنة للدرجة (145°C) والممثل بالعينه (a) التي تميزت بحسب تحليل XRD أنها تتضمن بقايا من Cd و Se ضمن المركب CdSe وأن نفاذيتها أقل من نفاذية الأفلام الملدنة بالرغم من أن حجم حبيباتها من حجم حبيبات العينات الملدنة.



(2)



(1)

الشكل (a-6): 1 - مخطط طيفا نفوذية (T) وانعكاسية (R) العينة المرسبة عند 145°C

2 - طيف امتصاصية (A) العينة المرسبة عند 145°C

لندرس تغيرات المجموع (R+T) وبالتالي A في المجالين الطيفيين: تحت الأحمر [700 – 1100nm] و λ المجال [300 – 700nm] نلاحظ في المجال تحت الأحمر القريب أن قيم (R+T) تتراوح ما بين 49% عند $\lambda = 700\text{nm}$ لتزداد الى حوالي 57% عند $\lambda = 1100\text{nm}$. وعليه فإن الجزء الضائع (A) في العينة يتناقص باتجاه الأطوال الموجية الأطول من 51% عند $\lambda = 700\text{nm}$ الى 43% عند $\lambda = 1100\text{nm}$.

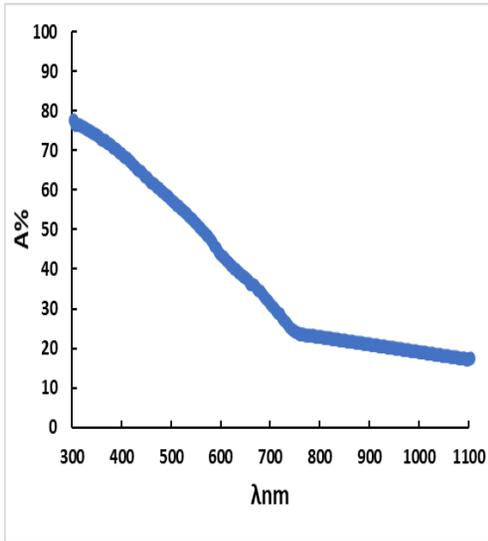
دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe

أما في المجال المرئي باتجاه الضوء البنفسجي نلاحظ أن (R+T) تتراوح ما بين 51% (عند $\lambda = 300\text{nm}$) لتصل بالتناقص الى القيمة 28% (عند $\lambda = 300\text{nm}$) وبذلك تتراوح قيم الامتصاصية في هذا المجال ما بين 49% عند $\lambda = 700\text{nm}$ متزايدة إلى 72% عند $\lambda = 300\text{nm}$.

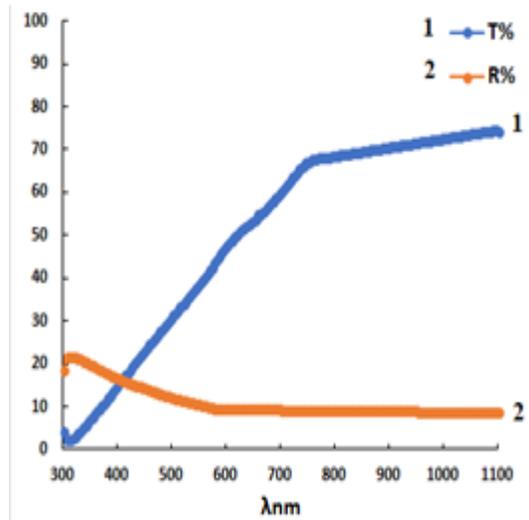
إن هذا الفقد (توهين الموجة الضوئية في الجسم الصلب) الذي قد يعود إلى عدة عوامل الامتصاص في المركب CdSe والتبعثر الناتج عن بقايا Cd و Se غير المتفاعلة.

2 - بالنسبة للعينة المدونة b (عند الدرجة 250°C لمدة 1h) يشير طيف XRD الى اضمحلال القمم الموافقة لبقايا Cd و Se أي أن العينة تتجه الى التفاعل التام وتشكل المركب CdSe.

يحصل زيادة في النفاذية بالرغم من زيادة سماكتها مقارنة مع العينة غير المدونة (a) نلاحظ من الشكل (6-b)



(2)



(1)

الشكل (6-b): 1- مخطط طيفا نفوذية (T) وانعكاسية (R) العينة المدونة عند 250°C

2 - طيف امتصاصية (A) العينة المدونة عند 250°C

في المجال تحت الأحمر القريب $[700 - 1100\text{nm}]$ λ ويزداد المجموع R+T من حوالي 70% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 83% (عند $\lambda=1100\text{nm}$) وبالتالي تتناقص قيمة

الامتصاصية A

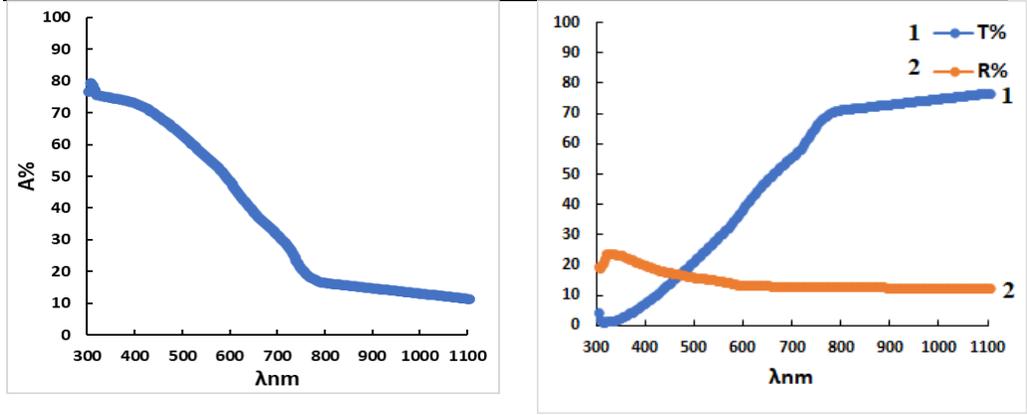
من 30% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 17% (عند $\lambda=1100\text{nm}$)،

أما في المجال $[700 - 300\text{nm}]$ λ يتناقص المجموع من 70% ليصل إلى 23% (عند $\lambda=300\text{nm}$) وبذلك تزداد الامتصاصية من حوالي 30% (عند $\lambda=700\text{nm}$) إلى 77% باتجاه المجال فوق البنفسجي.

3 - أما بالنسبة للعينة الملدنة c (عند الدرجة 300°C لمدة 1h) حيث يشير طيف XRD الى اختفاء القمم الموافقة لبقايا Cd و Se تماما أي أن العنصرين Cd و Se في العينة تفاعلا بشكل تام وتشكل المركب CdSe.

تزداد النفوذية في المجال تحت الأحمر القريب $[700 - 1100\text{nm}]$ λ ويزداد المجموع R+T من حوالي 69% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 89% (عند $\lambda=1100\text{nm}$) وبالتالي تصبح A صغيرة وتتناقص من 31% (عند $\lambda=700\text{nm}$) الى 11% في المجال تحت الأحمر، وبهذا تعتبر العينة شفافة ويلاحظ زيادة فعلية في النفاذية مقارنة مع العينة غير الملدنة (a) أما في المجال $[700 - 300\text{nm}]$ λ يتناقص المجموع من 69% ليصل إلى 21% (عند $\lambda=300\text{nm}$) وبذلك تزداد الامتصاصية من حوالي 31% (عند $\lambda=700\text{nm}$) إلى 79% باتجاه الحافة الزرقاء.

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe



(2)

(1)

الشكل (6-c)-1: مخطط طيفاً نفوذية (T) وانعكاسية (R) العينة الملدنة عند 300°C

2 - طيف امتصاصية (A) العينة الملدنة عند 300°C

وفي الخلاصة نستنتج أنه بالرغم من كون متوسط حجم حبيبات العينة (a) غير الملدنة أقل من متوسط حجم حبيبات العينتين الملدنتين كانت نفاذيتها أقل، ونعيد السبب في ذلك إلى التبعثر المتسبب من احتوائها على بقايا من Cd و Se، بالإضافة للامتصاص بالمركب CdSe [16,17].

في حين أن التزايد في الامتصاص في العينتين الملدنتين (b, c) يعود للشكل النموذجي للامتصاص في المركب CdSe بعد إتمام التفاعل وتحسن البنية البلورية بالتخلص من بقايا Cd و Se .

نتوقع أن هذه النتيجة سترى موقعا لها في تغير قيمة الفجوة الطاقية E_g ، بالنسبة للعينتين الملدنتين (b,c) مع العينة غير الملدنة (a)

3.4.4 تعيين المجال المحظور:

تعيين المجال المحظور E_g لأفلام CdSe المرسبة على الزجاج والملدنة عند 250°C و 300°C

استخدمت القياسات الطيفية النفوذية الضوئية T الموضحة في الأشكال السابقة لحساب معامل امتصاص الفيلم CdSe من العلاقات التالية

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{or} \quad \alpha = \frac{2.303}{d} \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

حيث $d=140\text{nm}$ سماكة الفيلم، وذلك انطلاقاً من قانون لامبرت المعرف بالعلاقة:

$$I_t = Ie^{-\alpha d} \quad (4)$$

حيث I شدة الضوء الساقط على العينة، I_t شدة الضوء النافذ منها ويمثل المقدار $\log\left(\frac{1}{T}\right)D$ ما يسمى بالكثافة الضوئية

إن عرض المجال المحظور لنصف الناقل CdSe ذو البنية السداسية من النوع hexagonal ينتج عن الانتقالات المسموحة المباشرة ويتم حساب E_g من العلاقة التالية: [11]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

حيث ν تردد الضوء الساقط، h ثابت بلانك، B ثابت

ثم أجرينا الحسابات اللازمة لرسم العلاقة البيانية ل $(\alpha h\nu)^2$ كتابع ل $h\nu$ من ثم عينا عرض المجال المحظور الموافق للانتقالات المباشرة بنتيجة امتصاص الضوء وذلك من تقاطع الجزء الخطي لمنحنيات الامتصاص $(\alpha h\nu)^2$ مع محور الطاقة $h\nu$

يعرض الشكل (7) المنحنيات البيانية لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ وقيم المجال المحظور E_g :
 a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) - b بعد تلدين العينة a عند الدرجة 250°C - c بعد تلدين العينة a عند الدرجة 300°C لمدة 1h



2.8 3 3.2 3.4

الشكل 7 : المنحنيات البيانية لتغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة hv وقيم المجال المحظور Eg: a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) b - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 250°C c - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 300°C

نلاحظ من الشكل (7) أن المجال المحظور يأخذ القيم التالية 2.5 - 2.44 - 2.32ev وذلك للأفلام المحضرة على ركائز زجاجية ساخنة عند الدرجة (145°C) والملدنة عند 250°C و 300°C على الترتيب

ويعزى هذا التزايد في قيمة المجال المحظور الى أن وجود بقايا Se و Cd للعينة المحضرة عند الدرجة 145°C يؤدي الى تشكيل سويا ت مسموحة داخل المجال المحظور وبما أن تحليل EDX أظهر أن نسبة Cd كانت أكبر من نسبة Se فالسويا ت المتشكلة هي عبارة عن سويا ت مانحة تتوضع أسفل عصابة الناقلية تسهل انتقال الالكترونا ت من عصابة التكافؤ إلى هذه السويا ت عند امتصاص الضوء $h\nu \geq E_g = 2.32\text{ev}$ ، عند تلدين العينات تبدأ هذه السويا ت بالاضمحلال لتختفي تماماً عند الدرجة 300°C وذلك نتيجة زيادة معدل تفاعل Se مع Cd كما هو موضح في مخطط طيف XRD مما يؤدي الى زيادة عرض المجال المحظور مقارنة مع العينة a .

4.4.4 تحديد قرينة الانكسار ومعامل التخماد:

قرينة الانكسار: تعطى قرينة الانكسار العقدية بالعلاقة:

$$\tilde{n} = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (6)$$

حيث يمثل الجزء الحقيقي (n) قرينة الانكسار والجزء التخيلي (k) معامل التخماد (معامل التخماد هو مقدار طاقة الامتصاص في الوسط)

تعطى علاقة الانعكاسية (R) لنصف الناقل بحالة الورود الناظمي:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2} \quad (7)$$

ونفيد هنا بأن هذه العلاقة قد تم اشتقاقها بالاتفاق مع شرط مهم وهو أن يكون الانعكاس على الوجه الداخلي للفيلم مهملاً. ومن هذه الناحية نجد أن عيناتنا رقيقة ولا يوجد فيها انعكاسات متعددة داخلية كما هو واضح من أطيا ف R و T لذا فإن الانعكاسية على السطح الداخلي للأفلام تكون مهملة.

بحل هذه المعادلة نتوصل الى علاقة قرينة الانكسار بالشكل التالي:

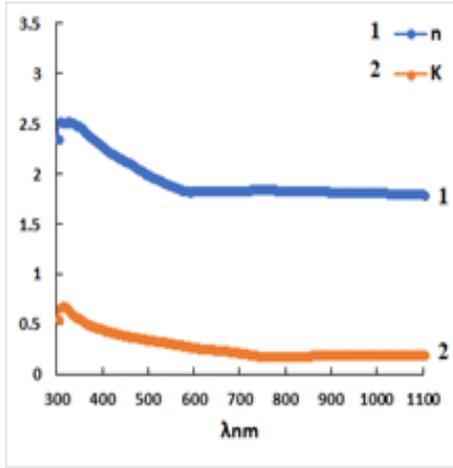
$$n = \left(\frac{1 + R}{1 - R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - K^2} \quad (8)$$

وإننا بحسب رؤيتنا للمنطق النظري لاشتقاق هذه العلاقة نرى أنها قابلة للتطبيق على عيناتنا ونتوقع أن تعطي قيماً ل n صحيحة بتقريب جيد

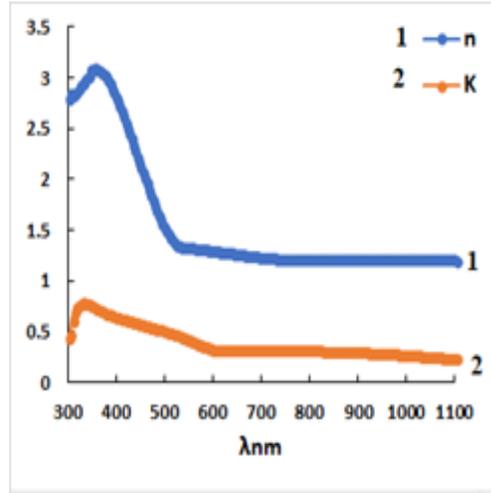
حيث:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (9)$$

يعرض الشكل (8) أطيف (1 - قرينة الانكسار 2 - معامل التخامد) للعينات المحضرة : a - الفيلم المرسب في الخلاء على ركيزة زجاجية ساخنة (145°C) b - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 250°C c - بعد تليدين العينة a عند الدرجة 300°C

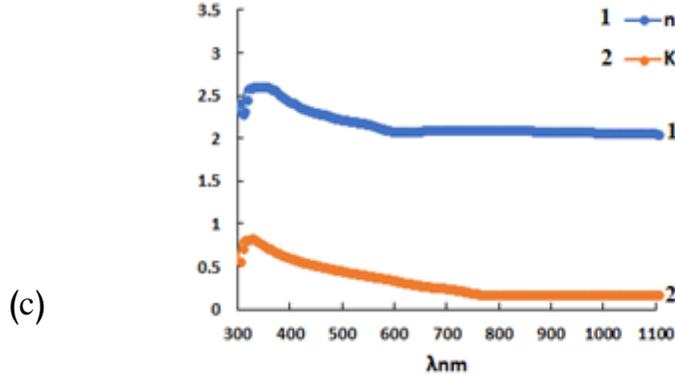


(b)



(a)

دراسة الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من CdSe



الشكل (8): مخطط أطراف قرينة الانكسار ومعامل التخماد للعينات : a - العينة المرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

إن سلوك كل من n و k للعينتين b و c الملدنتين متماثل إلى حد كبير ومختلف قليلاً بالقيمة المطلقة مقارنة مع العينة (a) لاحتوائها على بقايا من Cd و Se. نلاحظ من b و c نتيجة التلدين تحسن التبلور نتيجة إتمام التفاعل وتشكل المركب CdSe واقتراب قيم وسلوك كل من n و k لهذه العينات من سلوك n و k للمركب CdSe(bulk) كما يشير المخطط المرجعي لهذا المركب [12].

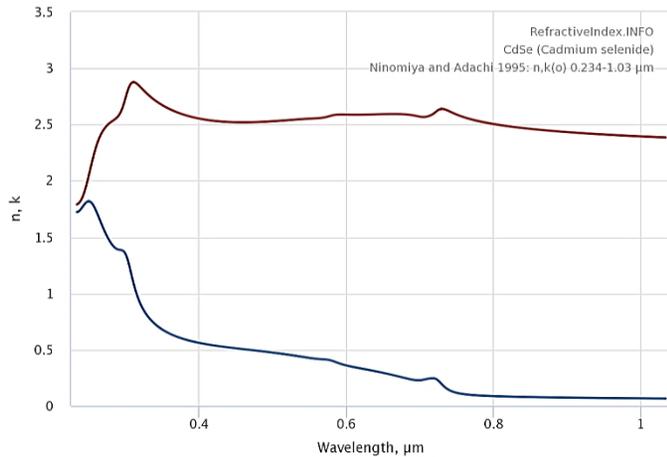
Refractive index

$$n = 2.5876$$

Extinction coefficient

$$k = 0.38340$$

(حيث $\lambda=578\text{nm}$)



الشكل (9): المخطط المرجعي لقرينة الانكسار ومعامل التخماد للمركب CdSe(bulk)

نلاحظ من الشكل (8) أن قرينة الانكسار ومعامل التخامد يسلكان سلوك شاذ في المجال فوق البنفسجي حيث تتزايد القيم مع زيادة طول الموجة ومن ثم تعود للتناقص في المجال المرئي مع تزايد الأطوال الموجية، الأمر الذي يتوافق مع حادثتي التبدد (التبدد الشاذ بالقرب من مجال الامتصاص والتبدد النظامي في مجال شفافية العينة). وتعطى قيم قرينة الانكسار ومعامل التخامد للعينات المحضرة في المجال تحت الأحمر القريب وفق الجدول التالي:

	n(700nm)	n(1100nm)	k(700nm)	k(1100nm)
as-deposited	1.265	1.173337	0.3047	0.219122
250°C	1.827727	1.782698	0.202416	0.187576
300°C	2.089054	2.043133	0.199116	0.16638

نلاحظ من الجدول أن قرينة الانكسار تتزايد ومعامل التخامد يتناقص مع زيادة درجة الحرارة ويعزى السبب في ذلك إلى زيادة حجم الحبيبات مع زيادة درجة الحرارة كما هو موضح في (الشكل (2) صور SEM) وتناقص مراكز الامتصاص حيث يوضح مخطط طيف XRD وجود قمم تعود للكاديوم والسيلينيوم قبل التلدين ومع زيادة درجة الحرارة تختفي هذه القمم مما يدل على حدوث التفاعل التام بين Cd و Se ويؤدي ذلك الى تناقص طاقة الامتصاص لذلك تتناقص قيم معامل التخامد وزيادة حجم الحبيبات تؤدي الى زيادة قرينة الانكسار وهذه النتيجة تتوافق مع ما ذكر في المرجع [13]

5.4.4 تابع العزل الكهربائي:

يعطى تابع العزل الكهربائي العقدي بالعلاقة:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + ik)^2 = (n^2 - k^2) + i2nk \quad (10)$$

وبفصل الجزأين الحقيقي والتخيلي لثابت العزل الكهربائي نحصل على العلاقتين التاليتين:

[14,15]

الجزء الحقيقي:

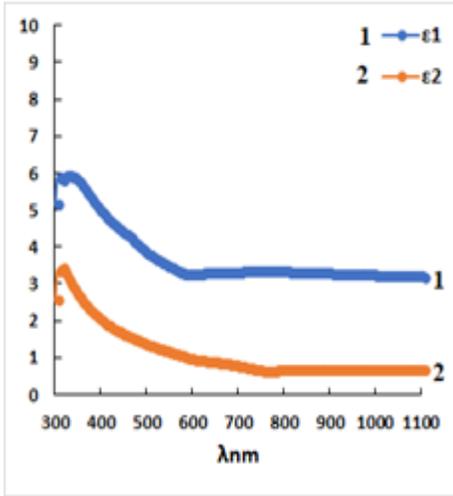
$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (11)$$

الجزء التخيلي:

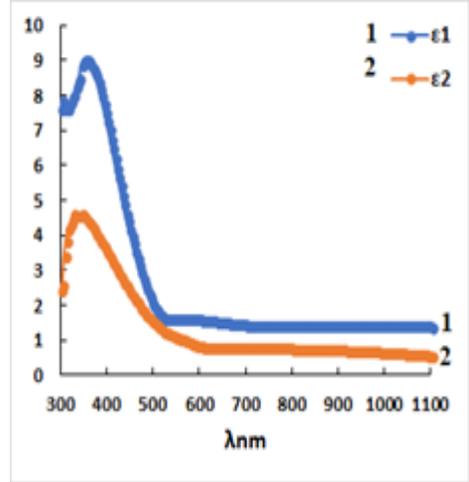
$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (12)$$

وذلك اعتماداً على علاقة معامل الامتصاص (3)

ويعرض الشكل (10) أطيف ثوابت العزل (1 - الحقيقي 2 - التخيلي) للعينات المحضرة: a - العينة المرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

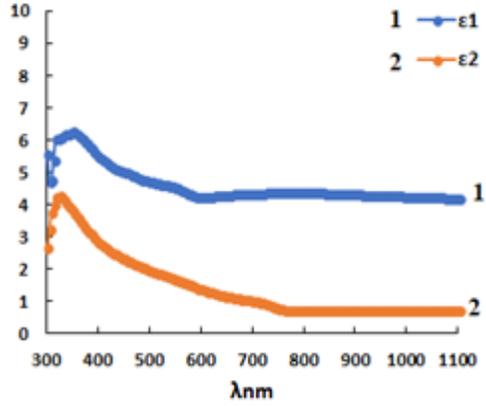


(b)



(a)

(c)



الشكل (10): مخطط أطيايف ثوابت العزل الكهربائي (1 - الحقيقي 2 - التخيلي) للعينات a - العينة المرسبة على ركيزة مسخنة درجة حرارتها 145°C b - ملدنة عند الدرجة 250°C c - ملدنة عند الدرجة 300°C

نلاحظ من الشكل (10) كما هو متوقع توافق تغيرات ϵ_1 مع تغيرات n وتغيرات ϵ_2 مع تغيرات k .

حيث أن كلاً من n و ϵ_1 يتناقصان بزيادة طول الموجة خارج عصابة الامتصاص المحددة في كل من k و ϵ_2 في المجال المرئي وتحت الأحمر وبتزايد طول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمرئي ضمن عصابة الامتصاص أيضاً.

توصف الحالة الأولى بالتبدد النظامي وتوصف الحالة الثانية بالتبدد الشاذ والذي يحدث عادةً ضمن منطقة الامتصاص.

يعرض الجدول التالي قيم ثوابت العزل الحقيقي والتخيلي في المجال ما تحت الأحمر القريب:

	$\epsilon_1(700\text{nm})$	$\epsilon_1(1100\text{nm})$	$\epsilon_2(700\text{nm})$	$\epsilon_2(1100\text{nm})$
as-deposited	1.507804	1.328704	0.770992	0.514209
250°C	3.299481	3.142828	0.741115	0.668783
300°C	4.322157	4.146709	0.85616	0.679873

5 - الاستنتاجات:

تم ترسيب أفلام رقيقة من CdSe بطريقة التبخير الحراري:

1 - أظهر تحليل XRD أن الأفلام المرسبة بهذه الطريقة تتبلور ببنية سداسية من النوع hexagonal

2 - أظهر تحليل SEM أن حبيبات CdSe المحضرة ذات شكل كروي وأن حجم الحبيبات يزداد بازدياد درجة الحرارة بينما تناقصت كثافة الانخلاع والاجهاد بازدياد درجة الحرارة

3 - أظهر تحليل EDX أن نسبة Cd الى Se في الأفلام المرسبة كانت قريبة جداً من 1:1

4 - قمنا بحساب المجال المحظور من طيف الامتصاصية وتبين أنه يزداد بازدياد درجة حرارة التلدين وذلك بزيادة معدل التفاعل بين Cd و Se وبالتالي تحسن البنية البلورية للفيلم وتراوحت القيم $2.32\text{eV} - 2.44 - 2.5$ وذلك للأفلام المحضرة على ركائز زجاجية ساخنة عند الدرجة (145°C) والملدنة عند 250°C و 300°C على الترتيب

5 - تم حساب قرينة الانكسار ومعامل التخماد ووجد أن قرينة الانكسار تتزايد بينما تناقص معامل التخماد مع زيادة درجة الحرارة وأعطت الأفلام المحضرة قيماً قريبة من قيمة CdSe(bulk)

6 - تم حساب تابع العزل الكهربائي الحقيقي والتخيلي واستنتجنا أن تابع العزل الحقيقي يسلك سلوك قرينة الانكسار وتابع العزل التخيلي يسلك سلوك معامل التخماد

6 - التوصيات:

نوصي بدراسة الخصائص الضوئية والبنوية للأفلام الرقيقة CdSe عند درجات حرارة أعلى من 300°C

7 - المراجع:

- 1- Usama A.A. Dakhel (2008) Electrical, Thermal, and Optical Properties Study for CdSe Thin Film, Al- Mustansiriya J. Sci, Vol. 20, No 1, 2009
- 2 - A.A. Yadav*, Barote, E.U. Masumdar , M.A, (2009) Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis, Materials Chemistry and Physics, 121 (2010) 53–57
- 3 - TAN Jia-Jin, CHENG Yan, ZHU Wen-Jun, and GOU Qing-Quan (2007) Elastic and Thermodynamic Properties of CdSe from First-Principles Calculations, Commun. Theor. Phys. (Beijing, China) 50 pp. 220–226 Chinese Physical Society, Vol. 50, No. 1, July 15, 2008
- 4- S. R. VISHWAKARMA, ANIL KUMAR, SANT PRASADA, R. S. N. TRIPATHI (2013) SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF n-CdSe THIN FILMS DEPOSITED AT DIFFERENT SUBSTRATE TEMPERATURES, Chalcogenide Letters ,Vol. 10, No. 10, October 2013, p. 393 - 402
- 5- Nader Ghobadi, Parisa Sohrabi and Hamid Reza Hatami, (2020) Thin Films with Optical Band Gap and Urbach Energy, Journal Pre-proofs , S0301-0104(19)31523-X
- 6 - N.J. Suthan Kissinger, J. Suthagar, B. Saravana Kumar, T. Balasubramaniam and K Perumal,(2010) Effect of Substrate Temperature on the Structural and Optical Properties of Nanocrystalline Cadmium Selenide Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation (2010) Technique, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 118
- 7 - İ. A. KARIPER,(2015) OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CdSe THIN FILM PRODUCED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION , Journal of Non-Oxide Glasses , Vol. 8, No.1, 2016, p. 1 - 9
- 8 - Harishchandra K. Sadekar ,Anil Vithal Ghule, Ramphal Sharma,(2015) Fabrication of CdSe Thin Film for Photosensor

Applications, International Journal of Innovations in Engineering and Technology(IJIET), ISSN:2319 – 1058 S

9 - D. TAKANOGLU, K. YILMAZ, Y. OZCAN, O. KARABULUT ,(2014) STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THERMALLY EVAPORATED CdSe AND In-DOPED CdSe THIN FILMS , Chalcogenide Letters, Vol. 12, No. 1, January 2015, p. 35 - 42

10 - Nitin T. Shelke^{1,4} · S. C. Karle² · B. R. Karche³(2020)

Photoresponse properties of CdSe thin film photodetector

11- Narayana Swamy T N, Pushpalatha H L, Ganesha R ,(2017) Synthesis of CdSe Thin Film by Chemical Bath Deposition and Characterization, International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT) , ISSN: 2319-5967

12 - Optical constants of CdSe (Cadmium selenide) Ninomiya and Adachi 1995: n,k(o) 0.234-1.03 μm

13 - Kriti Sharma, Alaa S. Al-Kabbi, G.S.S. Saini and S.K. Tripathi, (2012) Temperature Variation of Optical Parameters in nc-CdSe Thin, AIP Confersnce Proceedings, doi: 10.1063/1.4709962

14 - Mohamed Hassena,b, Rim Riahia, Fakher Laatara,c,□, Hatem Ezzaouiaa, (2020) Optical and surface properties of CdSe thin films prepared by sol-gel spin coating method, Surfaces and Interfaces, Surfaces and Interfaces 18 (2020) 100408

15 – John Wikey Sons, Inc (1996) Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore Introduction to Solid State Physics, New York 673p

16 – S.O.Lipson, H.Lipson and D.S Tann Hauser, Optical physics. Third edition. Cambridge university press 1995.

17 – د. رياض العبدالله و د. شمس الدين علي -مقرر الضوء الفيزيائي - لطلاب السنة

الثالثة-قسم الفيزياء-كلية العلوم- جامعة البعث- مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية 2011

دراسة الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد في

الوسط المعتدل على مسرى الغرافيت الزجاجي

الدكتورة سلاف سمير ابراهيم

الأستاذ الدكتور: ديب باكير

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث

ملخص البحث

تم في هذا العمل دراسة الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد بوجود وسط معتدل من كلوريد البوتاسيوم بتركيز (0.5M) ككهرليت داعم على مسرى الغرافيت الزجاجي معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، وقد أظهرت الدراسة وجود موجتين كاتوديتين متضمنتين نقل أربعة الكترولونات ناجمتين عن إرجاع مجموعة نetro إلى مجموعة هيدروكسيل أمين على مرحلتين ، كما تم تحديد الحركة التي يخضع لها تفاعل الإرجاع، وتم دراسة تأثير تغير التركيز على عملية الإرجاع ، وتعيين بعض البارامترات الحركية (معامل الانتشار، معامل النقل)، كما تم تحديد نيمسولايد كميًا في بعض المستحضرات الصيدلانية الحاوية عليه (Nimulide 100mg).

الكلمات المفتاحية: نيمسولايد، مسرى الغرافيت الزجاجي، الطريقة الفولتومترية الحلقية.

Study of the electrochemical reduction of Nimesulide in the moderate medium on the glassy carbon electrode

Abstract

In this work, the electrochemical reduction of Nimesulide was studied in the presence of a moderate medium of potassium chloride with a concentration of (0.5M) as a support electrolyte on the glassy carbon electrode, depending on the cyclic voltammetric method. The study revealed the presence of two cathodic waves, including the transfer of four electrons, resulting from the reduction of a nitro group to a hydroxylamine group in two stages, the kinetics to which the reduction reaction is subjected was determined, the effect of the change of concentration on the reduction process was studied, and some kinetic parameters were specified (diffusion coefficient, transport coefficient) , and Nimesulide was quantified in some pharmaceutical preparations containing it (Nimulide 100mg).

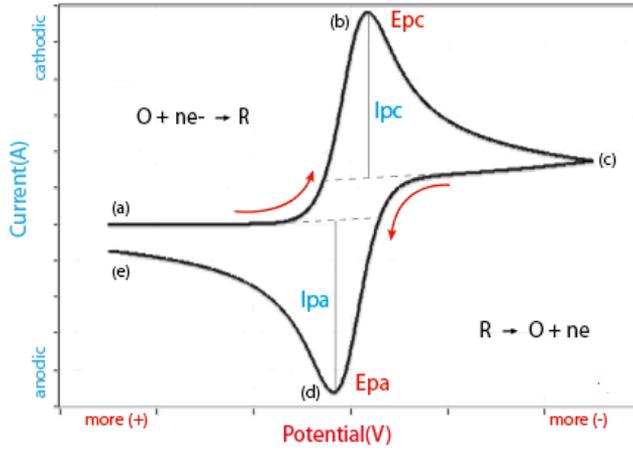
Key word : Nimesulide , glassy carbon electrode , cyclic voltammetric.

مقدمة:

تعتمد الطرائق الفولت أمبيرو مترية على أكسدة أو إرجاع المواد الفعالة كهركيميائياً وذلك بقياس التيار كتابع للكمون المطبق، تكمن أهمية هذه الطرائق كونها تستخدم في تحديد حركية وآلية التفاعلات الكهركيميائية، إضافةً إلى تطبيقاتها التحليلية والتي تستخدم بشكل رئيسي في التحديد الكيفي والكمي للمواد المدروسة ولهذا يمكن استعمالها لتحديد المواد الفعالة دوائياً في العينات التجارية الحاوية عليها [1].

1-1 - الطريقة الفولتومترية الحلقية: تعتبر تقنية كهركيميائية هامة شائعة الاستخدام، وجدت تطبيقات واسعة في دراسة تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، والكشف عن التفاعلات البينية، وفي دراسة حركية العمليات المسروية، كما تعتبر مفيدة في دراسة مدى عكوسية التفاعل الحاصل عند سطح المسرى، يسمح الكمون في هذه التقنية باتجاه واحد بعدها يسمح بالاتجاه الآخر، يمكن أن تستخدم حلقة كاملة أو جزئية أو عدة حلقات، يوضح الشكل رقم (1) الشكل التقليدي لعمليتي الأكسدة والإرجاع بالطريقة الفولتومترية الحلقية [1].

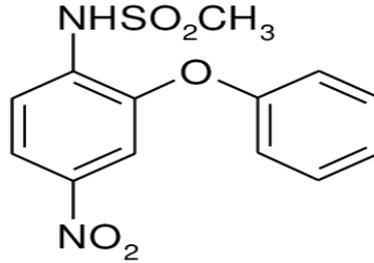
[2].



الشكل (1): الشكل التقليدي لعمليتي الأكسدة والإرجاع بالطريقة الفولتومترية الحلقية

بما أن الطرائق الفولت أمبيرو مترية تعتمد على إرجاع أو أكسدة المجموعات الفعالة كهركيميائياً، فقد لاقت المركبات العطرية الحاوية على مجموعة نترو اهتماماً كبيراً لدراستها بهذه الطرائق حيث تعتبر مجموعة نترو واحدة من أهم وأفضل المجموعات الوظيفية الأولى التي تم إرجاعها كهركيميائياً، تأتي أهميتها كونها مستقطبة ومرافقة مع الروابط المضاعفة في الحلقات العطرية، وإلى فعاليتها البيولوجية المضادة للجراثيم بالإضافة إلى استخدامها في العديد من التطبيقات الصناعية والدوائية مما يسمح بتحديد تراكيز حساسة منها في المستحضرات الدوائية الحاوية عليها، تعتبر طائفة مضادات الالتهاب اللاستروئيدية إحدى أهم المركبات الدوائية الحاوية على زمرة نترو والتي تمارس نشاطها المضاد للبكتيريا عن طريق إرجاع مجموعة نترو بيولوجياً [3].

يعد دواء النيمسولاييد أحد مضادات الالتهاب اللاستروئيدية من الجيل الحديث، يستعمل هذا الدواء لتسكين الألم الناجم عن حالات الالتهاب مثل حالات الفصال العظمي (Osteoarthritis)، والتهاب العضلات، والأوتار، والآلام الحادة الناجمة عن الأسباب الأخرى، يلحق هذا الدواء بالجهاز الهضمي تأثيرات جانبية قليلة مقارنة بمضادات الالتهاب اللاستروئيدية من الجيل القديم، وهو مركب بلوري أصفر اللون، يذوب بشكل جيد في مذيب الميثانول، وله الصيغة الكيميائية الموضحة بالشكل (2).



الشكل (2): الصيغة الكيميائية لمركب النيمسولاييد

ونظراً لأهمية هذا الدواء وفعاليتته البيولوجية ظهرت العديد من الأعمال المكرسة لتحديده كميّاً في العديد من المستحضرات الصيدلانية الحاوية عليه من خلال دراسة سلوكه الكهركيميائي:

• تُدرس السلوك الفولتامترية للنيمسولاييد باستخدام الطريقة النبضية التفاضلية على إلكترود الكربون المعدل (Multiwalled Carbon Nanotubes)

(Modified Carbon paste Electrode) في وسط من محلول موقى فوسفاتي

(pH=5)، إذ تظهر موجة كاتودية واضحة غير عكوسه، كما تم دراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع ، وتم أيضاً دراسة الحركية التي يخضع لها تفاعل الإرجاع [4].

• درست الأكسدة الكهركيميائية للنيمسولايد الجارية على إلكترود من الكربون الزجاجي المعدل بمعجونة من أكسيد الزنك والباريوم (barium doped zinc oxide nanoparticle modified electrode) ، بينت الدراسة ظهور موجة أنودية وحيدة وعدم ظهور أية موجة كاتودية بوجود وسط من المحلول الموقى الفوسفاتي مما يدل على عدم عكوسية التفاعل في الوسط [5] .

• تمت مقارنة الأكسدة الكهركيميائية للعديد من المستحضرات الصيدلانية كالأموكسالين النيمسولايد الجارية على إلكترود الغرافيت الزجاجي المعدل (carbon black (CB) immobilized within adihex–adecylphosphate (DHP) Film GCE باستخدام الطريقة (Square Wave voltammetry (SWV) في وسط موقى فوسفاتي (pH=5-10) ، إذ بينت الدراسة ظهور قمة أنودية للنيمسولايد عند (0.900 mV) على الإلكترود المعدل، في حين لم تظهر أية قمة أكسدة للأموكسالين [6].

• درست الاستجابة الكهركيميائية لمجموعة من المستحضرات الصيدلانية (Piroxicam،Nimsulide) باستخدام الطريقة (SWV) على إلكترود الغرافيت المعدل

4-ethylen-poly(3-(RGO-PEDOT:PSS/GCE)dioxythiophene)-poly styrenesulfonate

إذ بينت الدراسة وجود قمة أنودية، في حين لم تظهر أية قمة كاتودية بوجود عدة كهليلتات داعمة (PSB,PIPES,TRIS,BR)، ظهرت أعلى قيمة للتيار في وسط محلول موقفي فوسفاتي (pH=7) كما دُرس تأثير معدل المسح في عملية الأكسدة، ودُرس تأثير عدة كهليلتات داعمة في عملية الإرجاع، إذ تم اختيار (pH=7) كوسط مناسب لعملية الإرجاع [7].

• دُرست الأكسدة الكهركيميائية لـ Nimesulide (NM) and Acetaminophen ((APAP)) الجارية على

إلكترود الذهب المعدل (A gold electrode (GE) modified with L-cysteine and gold) nanoparticles (AuNPs) باستخدام الطريقتين Square Wave voltammetry (SWV)، Cyclic Voltammetry (CV) بوجود وسط من محاليل برايتون الموقية (2-9) pH، إذ تم اختيار (pH=2) كوسط مناسب للأكسدة نتيجة لظهور أعلى كثافة للتيار [8].

• تمت دراسة السلوك الكهركيميائي، والكشف تحليلياً عن المنتجات الدوائية الحاوية على نيمسوليد و أفلوكسين عن طريق فحص بعض الأشكال الصيدلانية باستخدام الطريقة الفولتومترية مربعة الموجة على إلكترود الزئبق القطار (DME)، وإلكترود قطرة الزئبق

المعلقة (HDME)، إذ بينت الدراسة وجود موجتين تتضمن كل منهما نقل إلكترون نتيجة تشكل مجموعة نترزو على مرحلتين في عملية غير عكوسه [9].

- دُرس السلوك الكهركيميائي للنيمسولايد باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية على إلكترود الغرافيت الزجاجي (Multiwalled Carbon Nanotubes Modified) (Glassy Carbon Electrode) بوجود وسط من محلول موقى فوسفاتي (pH=6.6)، إذ تظهر موجة كاتودية وحيدة غير عكوسه عند (-665 mV)، وتم أيضاً دراسة الحركية التي يخضع لها تفاعل الإرجاع الكهركيميائي عن طريق تأثير معدلات المسح [10]
- دُرست الاستجابة الكهركيميائية للنيمسولايد باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية على عدة إلكترودات

multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), screen-printed carbon electrode (SPCE)

بوجود وسط من محلول موقى فوسفاتي (pH=7)، إذ تظهر موجة كاتودية غير عكوسه عند (-600 mV) ناتجة عن إرجاع مجموعة نترزو إلى مجموعة هيدروكسيد أمين، ودرست أيضاً الحركية التي يخضع لها تفاعل الإرجاع [11]

الهدف من البحث:

1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد في الوسط المعتدل باستخدام الطرائق الكهركيميائية، وذلك بسبب كلفتها المنخفضة وسهولة استخدامها إضافة إلى بساطتها

وحساسيتها العالية، مما جعلها مرغوبة في تحديد العديد من الأشكال الصيدلانية كميًا في العينات الدوائية الحاوية عليها.

- 2- تحديد الحركة التي يخضع لها تفاعل الإرجاع الكهركيميائي.
- 3- دراسة تأثير تغير التركيز على عملية الإرجاع الكهركيميائي.
- 4- تعيين بعض البارامترات الحركية (معامل النقل، معامل الانتشار).
- 5- تحديد النيمسولايد كميًا في بعض المستحضرات الصيدلانية الحاوية عليه (Nimulde 100 mg).

مواد وطرائق البحث:

- 1- نيمسولايد بنقاوة 99% (MERCK).
 - 2- ميثانول كمحل بدرجة تحليلية عالية النقاوة (MERCK).
 - 3- الكهروليت الداعم (KCl) 99.5 % (MERCK).
- استخدم في هذا العمل جهاز (المحطة الفولت أمبيرو مترية (433) AMEL) من إنتاج شركة AMEL Instruments الإيطالية يعمل على مسرى الزئبق، بالإضافة إلى مجموعة من المساري الخارجية الصلبة مثل الذهب والبلاتين والغرافيت الزجاجي ومسرى فضة / كلوريد الفضة كمسرى مقارن، ويمكن استخدام العديد من التطبيقات (Stripping ، Polarography ، Voltammetry) تمكنا من رسم العديد من المنحنيات البولاروغرافية أهمها: النبضية العادية (NPP) ، و النبضية التفاضلية (DPP)

والمنحنيات الفولط أمبير ومترية الحلقة (Cyclic voltammetry) كما يمكن إجراء التحليل عند كمون ثابت أو تيار ثابت، أو تغيير الكمون بالسرعة المطلوبة وتسجيل التيار المقابل بجملة إحدائيات (تيار -كمون)، ومن خلال نظام العمل يمكن تحديد البارامترات المختلفة مثل كمون بداية ونهاية المنحني الفولت أمبيرو متري ، ومعدل المسح وزمن القرقرة.

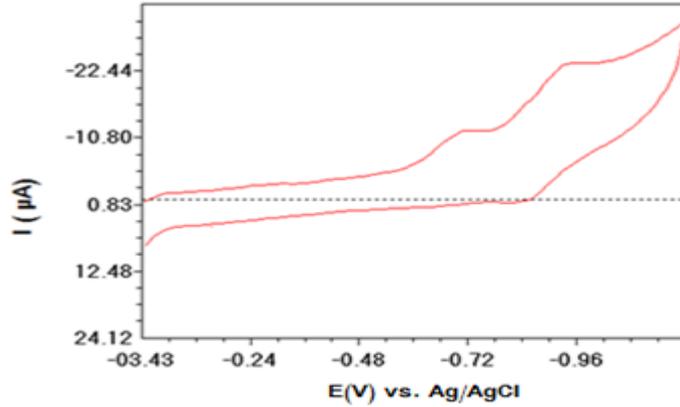
النتائج والمناقشة:

أولاً: دراسة الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد في الوسط المعتدل:

طريقة العمل: تم تحضير محلول بحجم (50 ml) يحتوي على نيمسولايد بتركيز (M) 10^{-3} بوسط معتدل من كلوريد البوتاسيوم بتركيز (0.5M) KCl ككهرليت داعم ، حيث تُم الحجم باستخدام ماء ثنائي التقطير.

1-1: دراسة الإرجاع الكهركيميائي نيمسولايد في الوسط المعتدل:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد على مسرى الغرافيت الزجاجي بوجود (Ag) $\text{AgCl}/\text{كمسرى}$ مقارن ، بالاعتماد على الطريقة الفولتومتريّة الحلقية حيث تم تحديد البارامترات التالية: كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-1000 mV) ، معدل المسح (50 mV/s) ، وتم تنقية المحلول من غاز الأكسجين بقرقرته بغاز الأزوت النقي لمدة عشرين دقيقة كما هو مبين في الشكل (3).



الشكل (3): المنحني الفولتامترية لإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد ($10^{-3}M$) بوسط معتدل

(KCl 0.5M) سرعة المسح (50 mV/s) على مسرى الغرافيت الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية

يبين الشكل ظهور موجتين كاتوديتين عند المسح باتجاه الكمونات الأكثر سلبية حيث ظهرت القمة الأولى عند (-729.2 mV)، والثانية عند (-971 mV) بينما لم يلاحظ ظهور أية موجة عند عودة المسح باتجاه الكمونات الأكثر إيجابية.

1.1.1- تحديد عدد الإلكترونات:

تم تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنقلة خلال العملية المسروية من خلال استخدام معادلة الموجة الفولتومترية:

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{an} \log \frac{i_d - i}{i} \dots \dots \dots eq(1)$$

حيث تمثل E قيم الكمونات المطبقة، $E_{1/2}$ كمون نصف الموجة، i قيم التيار المقابلة

لكل قيمة من قيم الكمون المطبقة، i_d يمثل التيار الحدي، n عدد الإلكترونات المتبادلة

أثناء جريان العملية المسروية المولدة للموجة الفولتومترية، α معامل النقل.

يلاحظ من المعادلة (1) أنه لتحديد عدد الالكترونات لابد من تحديد قيمة معامل النقل

(α) الذي تم تحديده بالاعتماد على علاقة تيار التبادل (eq 2).

$$\log i_0 = \text{Const} + (1 - \alpha) \log c \dots \text{eq}(2)$$

ووفقاً للمعادلة (2) لابد أولاً من تحديد قيمة تيار التبادل التي حددت اعتماداً على علاقة

تافل (eq 3)

$$\eta = a + b \log i \dots \text{eq. 3}$$

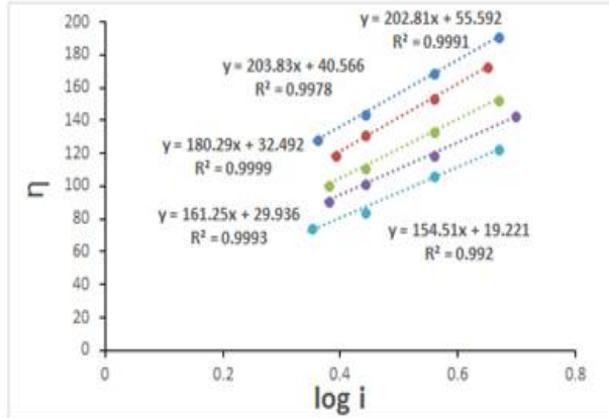
حيث: ($a = - \frac{RT}{\alpha nF} \log i_0$) ، و ($b = \frac{RT}{\alpha nF}$)

وذلك من خلال رسم

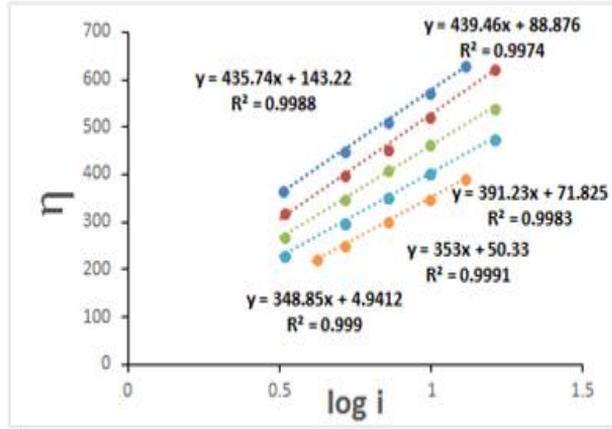
تغير فوق الكمون بدلالة

التيار كما في الشكلين

(4) و (5).



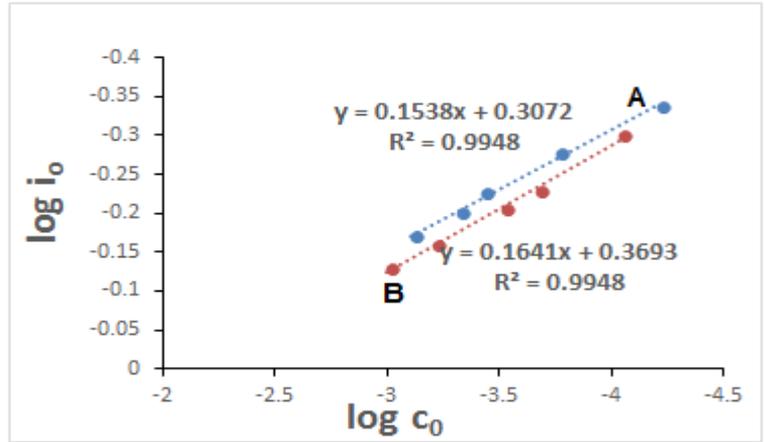
الشكل (4): التمثيل البياني ($\eta - \log i$) للموجة الأولى على مسرى الغرافيت الزجاجي



الشكل (5): التمثيل البياني ($\eta - \log i$) للموجة الثانية على مسرى الغرافيت

الزجاجي

وبعد استنتاج قيمة تيار التبادل الموافقة لكل تركيز (1.76×10^{-5} ، 6.25×10^{-5} M) تم وفقاً للعلاقة (3) رسم العلاقة من بين $\log i_0$ بدلالة $\log C$ كما في الشكل (6) (طريقة الحسابات) [13].



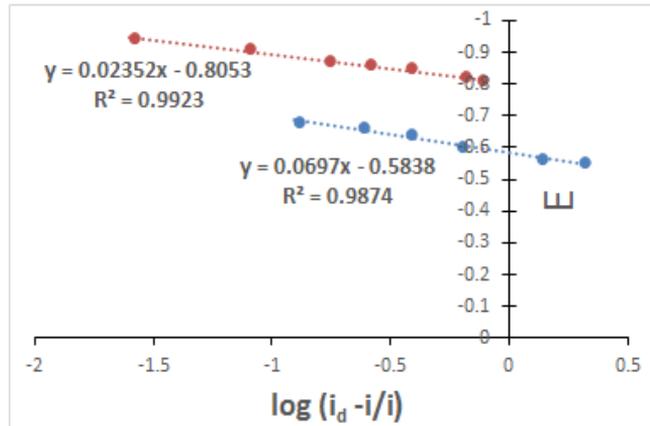
الشكل (6) : تغير قيم تيار التبادل بدلالة تغير التركيز للموجة الأولى (A) والثانية (B)

ومن مقارنة ميل المنحني المعبر عنه بالشكل (6) مع القيمة $(1 - \alpha)$ وفقاً لعلاقة تيار التبادل تم إيجاد قيمة معامل نقل الموجة الأولى (0.8359) والثانية (0.8462)، وتم تحديد عدد الالكترونات من خلال رسم تغيرات الكمون $E(V)$ بدلالة تغير التيار وفقاً للعلاقة

$$\log \frac{i_d - i}{i}$$

(1) كما في الشكل

(7).

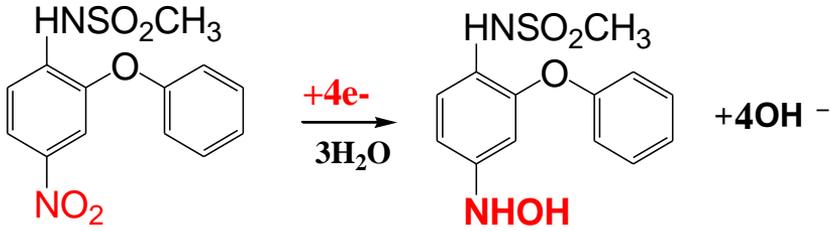


الشكل (7) : تغير الكمون E(V) بدلالة $\log(i_a - i/i)$ عند إرجاع

نيمسولايد في وسط معتدل على مسرى الغرافيت الزجاجي

ومنه تم إيجاد أن عدد الالكترونات مساو لأربعة وهو ناجم عن تحول زمرة نيترو إلى زمرة

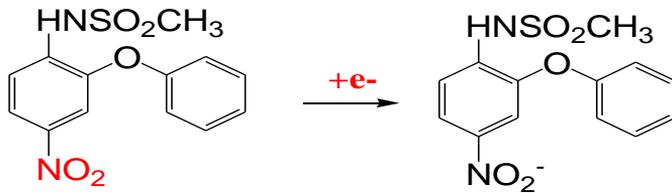
هيدروكسيل أمين وفق المعادلة (4):



حيث أن آلية التفاعل تتم على مرحلتين:

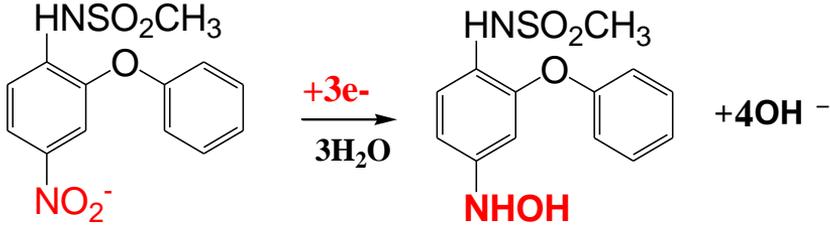
• توافق المرحلة الأولى نقل إلكترون وحيد نتيجة تشكل الجذر الأنوني الحر وفق

المعادلة (5):



• في حين توافق المرحلة الثانية نقل ثلاثة إلكترونات وهذا يوافق إرجاع الجذر

الأنوني المتشكل في المرحلة الأولى إلى زمرة هيدروكسيل أمين وفق المعادلة (6):

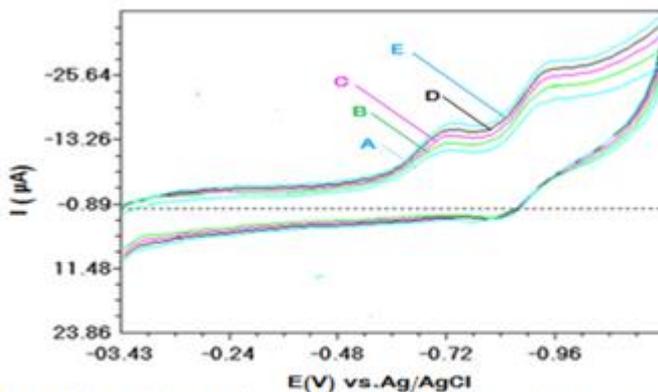


أي أن عملية إرجاع نيمسولايد في الوسط المعتدل تتم على مرحلتين توافقت المرحلة الأولى تشكل الجذر الأنوني الحر، في حين توافقت المرحلة الثانية متابطة إرجاع الجذر الأنوني للوصول إلى زمرة الهيدروكسيل أمين أي أن مشتق الهيدروكسيل أمين هو الناتج النهائي لعملية إرجاع زمرة نيترو في الوسط المعتدل.

ثانياً-دراسة حركية الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد في الوسط المعتدل:

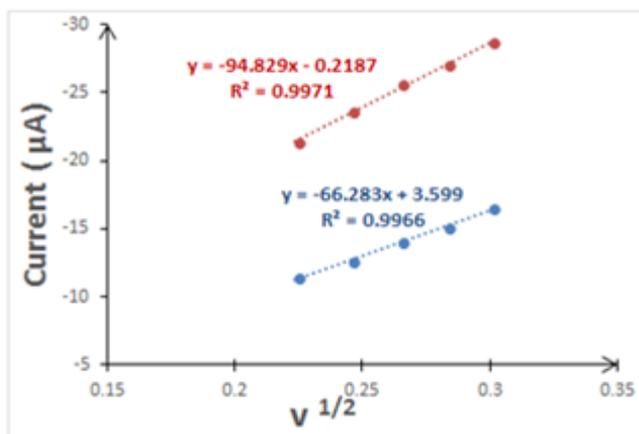
1.2-تأثير معدل المسح في الإرجاع الكهركيميائي:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد بوجود كلوريد البوتاسيوم (0.5 M) عند معدلات مسح مختلفة (50-90 mV/s)، لتحديد الحركية التي يخضع لها تفاعل الإرجاع الكهركيميائي، وذلك اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير سرعات مسح الكمون كما في الشكل (8) .



الشكل (8) : المنحنيات الفولتومترية المتتالية لتأثير معدلات مسح مختلفة (A) 50, (B) 60, (C) 70, (D) 80, (E) 90 mV/s على الإرجاع الكهروكيميائي نيمسولايد (10^{-3} M) في وسط معتدل (0.5 M) KCl

يبين الشكل ظهور موجتين كاتوديتين عند جميع معدلات المسح المطبقة، كما لوحظ ارتفاع القيم الحدية للتيار مع زيادة معدلات المسح المطبقة، ولتوضيح طبيعة العلاقة بين تغير القيم الحدية للتيار مع معدلات المسح تم رسم منحنى العلاقة بين I_p والجذر



الشكل (9) : تابعة القيم الحدية للتيار إلى لجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة عند إرجاع نيمسولايد (10^{-3} M) على مسرى الغرافيت الزجاجي

التربيعي لمعدلات المسح المختارة كما هو مبين في الشكل (9).

يُبين الشكل أن تابعة قيم التيار الحديدية للتيار للجزر التربيعي لمعدلات المسح هي خطية، وبالتالي فإن عملية إرجاع مجموعة نثرو في مركب نيمسولايد في الوسط المعتدل تخضع للحركية الانتشارية.

2.2 - حساب قيمة معامل انتشار جزيئات نيمسولايد في الوسط المعتدل:

بما أن تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد في الوسط المعتدل يتم وفقاً للحركية الانتشارية لذا تم حساب قيمة معامل انتشار جزيئات نيمسولايد من عمق المحلول إلى سطح مسرى الغرافيت الزجاجي من خلال الاعتماد على التابعة بين القيم الحديدية للتيار والجزر التربيعي لمعدلات المسح الموضحة في الشكل (8)، وعلى علاقة راندليس سيفيك

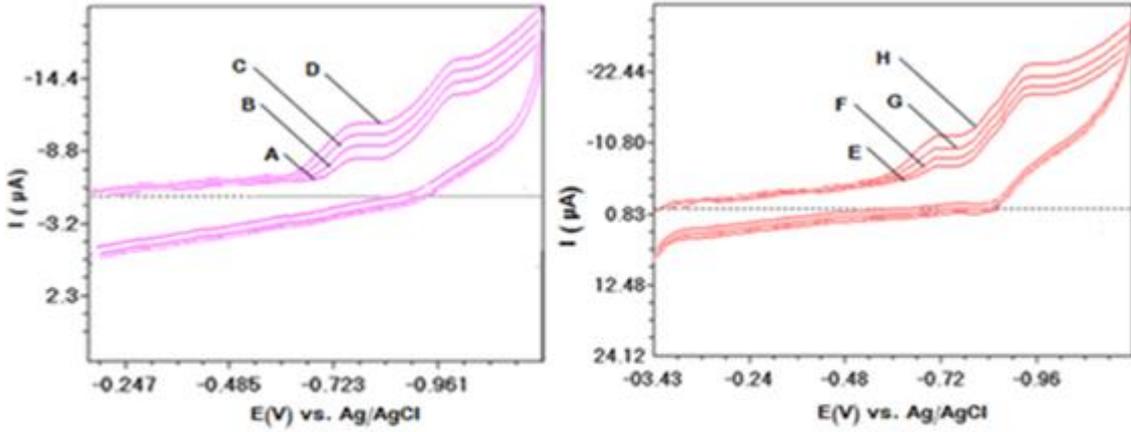
:eq (7)

$$I_p = 2.686 \times 10^5 \times n^{2/3} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \dots \dots eq(7)$$

حيث يمثل n عدد الالكترونات المتبادلة أثناء العملية المسروية ، A مساحة سطح المسرى cm^2 ، D معامل الانتشار cm^2/S ، C التركيز $m\ mol/cm^3$ ، V معدل المسح ، علماً أن مساحة مسرى الغرافيت الزجاجي المستخدم في عملية الإرجاع المذكورة $A = 0.0706\ cm^2$ ، وتركيز نيمسولايد $C = 10^{-3}\ mol/l$ ، ومن ميل المنحني المعبر عنه في الشكل (9) ومقارنته بمعادلة راندليس سيفيك تم إيجاد قيمة معامل الانتشار $D = 1.22 \times 10^{-5}\ cm^2/s$.

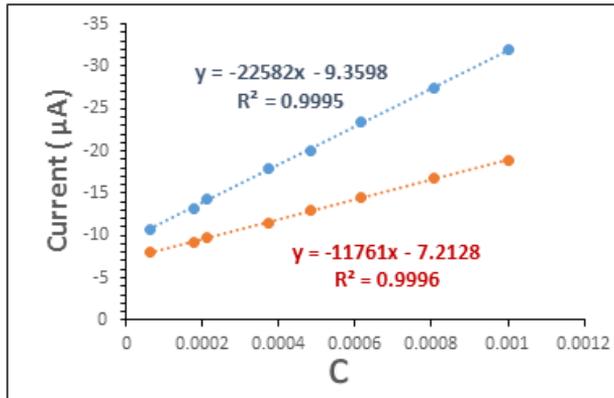
ثالثاً- دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد في الوسط المعتدل:

استكمالاً للجانب التحليلي في هذا البحث تم دراسة تأثير تغير التركيز على عملية الإرجاع في الوسط المعتدل على مسرى الغرافيت الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حيث تم تحضير سلسلة عيارية من تراكيز مختلفة نيمسولايد تتراوح بين: $(6.25 \cdot 10^{-5}\ M - 10^{-3}\ M)$ ، كما هو مبين في الشكل (10):



الشكل (10) : المنحنيات الفولت أمبيرية الحلقية لتراكيز مختلفة من نيمسولايد (A=6.25.10⁻⁵, B=1.176.10⁻⁴, C=2.104.10⁻⁴, D=3.749.10⁻⁴, E=4.826.10⁻⁴, F=6.152.10⁻⁴, G=8.076.10⁻⁴, H=10⁻³M) بوسط معتدل (KCl 0.5 M) على مسرى غرافيت الزجاجي

نلاحظ من الشكل (10) زيادة القيم الحدية للتيار مع زيادة التركيز، ولتحديد تابعة القيم الحدية للتيار إلى التركيز، تم رسم العلاقة بين تغير التركيز وقيم التيار الموافقة كما في الشكل (11):

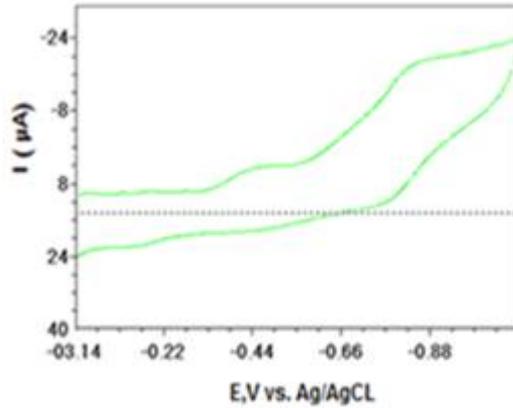


الشكل (11) : تابعة القيم الحدية للتيار إلى تراكيز مختلفة من نيمسولايد في وسط معتدل

يوضح الشكل أن التبعية بين القيم الحدية للتيار والتركيز هي خطية ضمن المجال المذكور، وبمعامل ارتباط $(R^2=0.9996)$ ، $(R^2=0.9995)$ كما تم تحديد حد الكشف الكمي عند $(6.25 \times 10^{-5} \text{ mol /l})$.

1.3. تحديد نيمسولايد كميًا في العينة الواقعية:

من أجل تحديد قابلية تطبيق الطريقة الكهركيميائية المقترحة في تحليل العينات الدوائية تم تحديد نيمسولايد كميًا في عينة دوائية تجارية حاوية عليه (Nimulide 100 mg إنتاج شركة البلسم) حيث تم أخذ خمس حبات من الدواء طحنت إلى مسحوق ثم أخذت عينة وسطية منها وحلت بقليل من الميثانول ، وأكمل الحجم حتى 50 ml باستخدام محلول معتدل (KCl 0.5M) ، ثم تم تحريك محتويات المحلول لمدة عشر دقائق باستخدام محرك مغناطيسي للتأكد من انحلال العينة بشكل كامل وبعدها تم ترشيح المحلول، ثم تم نقل (1ml) من المحلول إلى دورق حجمي سعة 50ml وتم إكمال الحجم باستخدام محلول معتدل من كلوريد البوتاسيوم (KCl 0.5 M) ثم تم تسجيل المنحني الفولتامتري كما هو موضح في الشكل (12) :



الشكل (12) : المنحني الفولتامترى لإرجاع دواء نيمسولايد في وسط معتدل ، معدل المسح (50mV/s) على مسرى GCE

تم بالاعتماد على المنحني السابق تحديد قيمة التيار الحدي الموافق لإرجاع نيمسولايد ، ثم حساب قيمة التركيز الموافقة للتيار، وأخيراً تحديد النسبة المئوية للمادة الفعالة (نيمسولايد) ، ومنه تبين أن مستحضر (Nimulide) يحتوي على (94.34%) نسبة مئوية من المادة الفعالة (طريقة الحسابات المذكورة في العمل [13]) وبمقارنة هذه النسبة بالمجال النموذجي المسموح به وفق دستور الأدوية الأمريكي (United States Pharmacopeia 41 and the National Formulary 36) [12] ، وجد أنها تقع ضمنه إذ حدد الدستور المجال النموذجي المسموح به لنسبة المادة الفعالة (نيمسولايد) (90-110%) ضمن العينات التجارية أي أن هذا الدواء مطابق لشروط دستور الأدوية الأمريكي.

الاستنتاجات:

اهتم هذا البحث بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمجموعة نثرو في مركب نيمسولايد في الأوساط المعتدلة حيث تم استخدام محلول من كلوريد البوتاسيوم بتركيز (0.5 M) ككهرليت داعم على مسرى الغرافيت الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية فتم الحصول على النتائج التالية:

1- أُرجعت مجموعة نثرو في الوسط المعتدل إلى مجموعة هيدروكسيل أمين على مرحلتين ، توافق الموجة الأولى نقل الكترولون وحيد بينما توافق الموجة الثانية نقل ثلاثة الكترولونات، كما تم تحديد قيمة معامل نقل الموجة الأولى (0.8359) ، بينما قيمة معامل نقل الموجة الثانية (0.8462).

2- يخضع تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للنيمسولايد في الوسط المعتدل إلى الحركية الانتشارية (هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل) ، كما تم إيجاد قيمة معامل انتشار جزيئات نيمسولايد من عمق المحلول إلى سطح مسرى الغرافيت $D = 1.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ الزجاجي

3- تم دراسة تأثير تغيير التركيز على عملية الإرجاع الكهركيميائي ، وكانت العلاقة بين التركيز والتيار خطية ضمن المجال المدروس ، كما تم إيجاد حد الكشف عند $M) (6.25 \times 10^{-5}$.

4- تحديد نيمسولايد كمياً في عينة تجارية حاوية عليه.

التوصيات:

نوصي بتطبيق الطريقة الكهركيميائية المذكورة أعلاه في التحديد الكيفي والكمي للمادة

الفعالة دوائياً (نيمسولايد) في العديد من المستحضرات الصيدلانية التجارية.

المراجع:

1. عصام القلق ، جمال حمود ، التحليل الآلي (1) ، منشورات جامعة دمشق 2012-2011،.
2. Nicholson .R ، 1965 ، Theory and application of cyclic voltammetry for Measurement of electrode reaction kinetics .Analytical chemistry ، pp.1351-1355.
3. Gosser .D ، 1993 ، cyclic voltammetry .New York ، N.Y : VCH .
4. AĞIN.F ، SERDAROĞLU .V ،2016 ،Voltammetric Determination of Nimesulide Using Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Carbon Paste Electrode، Turk J Pharm Sci 13(3)، 335-341.
5. Bukkitgar.Sh ، Shetti .N ،Kulkarni.R،Doddamani .M ،2016، Electro-oxidation of nimesulide at 5% barium-doped zinc oxide nanoparticle modified glassy carbon electrode ، Journal of Electroanalytical Chemistry، vol 762، PP. 37-42
6. Deroco.P، Rocha-Filho.R، Fatibello-Filho.O ،2018، A new and simple method for the simultaneous determination of

amoxicillin and nimesulide using carbon black within a dihexadecylphosphate film as electrochemical sensor ، Talanta، 179، PP.115–123

7. Wong.A ، Martin Santos.A، Fatibello–Filho.O ، 2017، Detrmination of piroxicam and nimesulide using an electrochemical sensor baesd on reduced grapheme oxide and PEDOT :PSS، Journal of Analytical Chemistry ، PP.1–40

8. Menon .Sh ، Kumar.K ، 2017، Simultaneous Voltammetric Determination of Acetamiophene and its fatal counterpart Nimesulide by gold Nanoil –cysteine Modified gold Electrode ، journal of the Electrochemical Society ، 164(9)، PP.482–487.

9. Riberio.F، Soares.Th،Oliveira .S، Melo.l، and Backer.H،2014، Analytical Determination of Nimesulide and ofloxacin in Pharmaceutical preparations using Squar–Wave Voltammetry ، Journal of Analytical Chemistry ، 1، PP.62–71

10. Zhang .J ، Tan.X ، Zhao.D ، Tan.Sh، Huang .Z، Mi.Y،and Huang .Z،2010،Study of Nimesulide and its determination using

multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrods ،

Electrochimica Acta ، 55، pp.2522–2526

11. Govindasamy .M، Mani.V، Chen.SH ،Maiyalagan.Th ، and Chang .W،2017، Highly sensitive determination of non–steroidal anti–inflammotry drug Nimesulide using electrochemically reduced graphene oxide nanoribbons ، Royal Society of chemistry، 7 ، pp.33043–33051 .

12. united States Pharmacopeia 41 and the National Formulary 36.

13. 2021-2020، ديب باكير ، سلاف إبراهيم ، أطروحة دكتوراه ، جامعة البعث ، 2021-2020،

اصطناع ودراسة طيفية لمشتق ثنائي فينيل هيدرازون ومعقداته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية [Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]

بيان زياد الكيلاني*، د. ثناء شريطح**، د. محمد مضر الخضر***

ملخص البحث:

تم تحضير المرتبطة الجديدة (L) :

N-N-1.3diphenylpropane-1.3xydiylidene bis4-nitrobenzo hydrazide بتكاتف

مع 4-Nitrobenzoic hydrazide مع 1-3diphynelpropandion ثم عقدت المرتبطة

(L) مع أيونات المعادن الثنائية ($Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$) وبنسبة مولية (1:1) على التوالي

مما أدى إلى تشكل المعقدات الآتية: [Cu(L)]، [Ni(L)]Cl₂، [Zn(L)]Cl₂.

درست بعض الخصائص الفيزيائية و الطيفية للمرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) وطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) أظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

(* طالبة دكتوراه: قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة البعث- حمص- سوريا

(** أستاذ مساعد الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم الثانية-جامعة البعث- حمص- سوريا

(*** أستاذ الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم-جامعة البعث- حمص- سوريا

Synthesis and Spectral Study of Bisphenyl Hydrazone Derivative and Their Complexes with Some Transition Metal [Ni^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}]

Bayan Al-Kilany¹, Thanaa Shriteh², M.Moudar Al-Khuder³

ABSTRACT:

A new ligand N-N-1,3-diphenylpropane-1,3-diazylidene bis(4-nitrobenzoic hydrazide) ; was synthesized by condensation of 4-Nitrobenzoic hydrazide with 1,3-diphenylpropan-2-one. Then the complexes were synthesized by reacting the transition metals (Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺) with the ligand [with a metal to ligand ratio of (1:1) respectively] and this led to forming the following complexes : [CuL], [NiL]Cl₂, [ZnL]Cl₂. The ligands and complexes were characterized and studied on the basis of FT-IR, and U.V-visible and NMR and the results were comparative with the proposed structures .

- 1) Dr. degree student: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA
- 2) Dr. for organic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA
- 3) Dr. for Inorganic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA

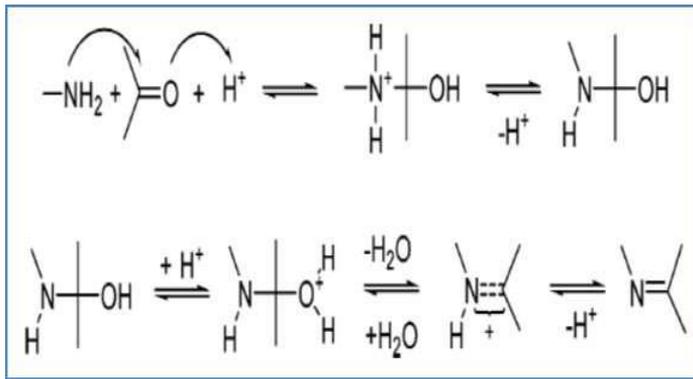
1- مقدمة:

تمتلك المعقدات العضوية المعدنية (مرتبطة والأيون المعدني) تطبيقات هامة في مجالات التنمية المختلفة، إذ تستخدم ككواشف انتقائية للمعادن الثقيلة السامة في مجالات معالجة تلوث البيئة مثل تنقية المياه ، وفي تشخيص الأمراض، وفي علاج الأمراض السرطانية ومعالجة التصحر في التربة الزراعية وذلك بتحسين نسبة الملوحة وتغيير نسبة القلوية أو الحموضة فيها حيث أنه عند إضافة مركبات ال دي أمين إلى التربة الزراعية فإنها تلتقط الأيونات المعدنية مثل الحديد والنحاس والمغنسيوم التي تسبب تلف الجذور الليلية للنباتات وبعد التقاطها لهذه الأيونات تكون معها معقدات قابلة للذوبان في الماء فيتم إصلاح التربة وتصبح قابلة للزراعة مرة أخرى.

مرتببات أسس شيف:

تعد أسس شيف أحد أبرز المرتببات المستخدمة في الكيمياء التساندية إذ تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات مع أيونات المعادن بصورة عامة والعناصر الانتقالية على وجه الخصوص، بسبب قدرتها على التساند وتكوين معقدات ذات بنيات مختلفة واستخدامات متعددة [1].

يعد العالم شيف (1864) أول من حضر الايمين (imine) من تفاعل تكاثف بين الألديهيدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية [2] المخطط (1):



المخطط (1): آلية تفاعل التكاثف للكربونيل مع الأمين

تكون النواتج أكثر استقراراً عندما ترتبط ذرة هيدروجين أو مجموعة أريل مع النتروجين ،
لذا أصبح يشار إلى الإيمينات في كثير من الأحيان بأسس شيف وأصبح هذا الاصطلاح
متداولاً ليدل على المركبات العضوية الحاوية على مجموعة (-CH=N-) الفعالة [3].

2- هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى:

1. اصطناع مرتبطة L جديدة :

N-N-1,3diphenylpropane-1,3-diazidylidene bis-4-nitrobenzo hydrazide

انطلاقاً من 3,1-ثنائي فينيل بروبانون ديون و 4-نترو بنزويك هيدرازيد مخبرياً
وفصل المرتبطة وتنقيتها

2. التأكد من هوية الناتج الأساسي طيفياً (طيف IR ، طيف NMR) ومطيافية الأشعة
فوق البنفسجية-المرئية (U.V-visible).

3. دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع بعض كلوريدات المعادن الانتقالية Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺

3- المواد وطرائق البحث:

3-1- الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :
Jascow – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum
FT/ IR – 4100 (KBr)
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) :
Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete
- جهاز الرنين المغناطيسي النووي البروتوني والكربوني (¹³C-NMR , ¹H-NMR)
spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker
by Switzerland company .
- جهاز قياس درجة الانصهار : Electrothermal Melting Point Apparatus
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄
قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

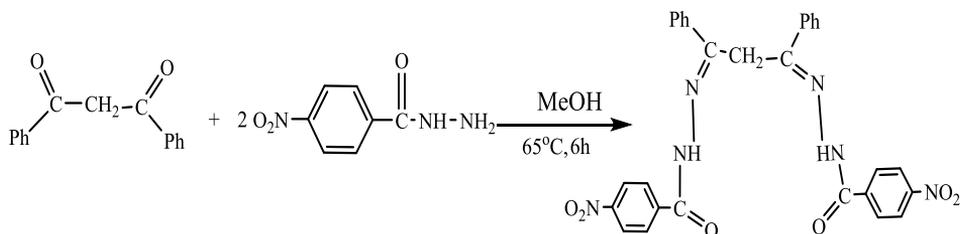
- 3,1- ثنائي فينيل بروبانون ديون ، 4 - نترو بنزوئيك هيدرازيد ، كلوريد النيكل الثنائي اللامائي ، كلوريد الزنك الثنائي اللامائي ، كلوريد النحاس الثنائي اللامائي .
- مذيبات عضوية مختلفة (إيتانول ، ميتانول ، ثنائي ميثيل فورم أميد ، إيترا إيتلي) ماء مقطر .

من إنتاج الشركات Aldrich-Sigma , Merck , BDH .

3-3- اصطناع المرتبطة (L)

N-N-1.3diphenlpropane-1.3xdiylidene bis4-nitrobenzo hydrazide :

يضاف إلى دورق كروي سعة (100ml) مزود بسخانة ومحرك مغناطيسي و مبرد عكوس (0.224 g , 1 mmol) 3,1- ثنائي فنيل بروبان ديون مذاب في (25 mL) ميتانول ، ثم يضاف (0.362 g, 2 mmol) 4 - نترو فنيل هيدرازيد منحل في (25 mL) ميتانول تدريجياً على شكل قطرات عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر ، ثم يجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل عند درجة غليان المذيب لمدة (6) ساعات . يختزل حجم المحلول الناتج بالتسخين إلى (30 mL) تقريباً ، ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل مادة صلبة بلورية ابرية صفراء اللون ، تفصل بالترشيح بواسطة قمع بوختر ، و تغسل بواسطة (2×5) مل من الماء المقطر ، فتم الحصول على بلورات نقية بمردود 60% (بلغ وزن المرتبطة 0.3g) ودرجة انصهار 190-200°C .



3-3- الطريقة العامة لتحضير معقدات المعادن (Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}) مع المرتبطة (L):

- 1) يضاف إلى دورق مدور ذو فتحتين سعة (100 ml) مزود بقضيب مغناطيسي (محرك) ومبرد عكوس وقمع تنقيط (0.5 g , 1mmol) من المرتبطة المصنعة مع (30 mL) من الميثانول حتى تمام الانحلال .
 - 2) يذاب (1mmol) من كلوريدات المعادن الثنائية اللامائية MCl₂ حيث [M= Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}] في (20 ml) من الميثانول وتوضع في قمع التنقيط، ثم تضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل (الإضافة على مدى 15 دقيقة) ويلاحظ أثناء ذلك تعكر محلول التفاعل الرائق وبدء تشكل الراسب.
 - 3) بعد الانتهاء من الإضافة يجرى غليان مرتد (Reflux) مع التحريك المستمر لمدة (5) ساعات.
 - 4) بعد ذلك يختزل حجم المحلول الناتج بالتسخين تقريباً إلى (20 mL)، حيث يتشكل راسب.
 - 5) يبرد المزيج الناتج إلى درجة حرارة الغرفة، ثم يترك إلى اليوم التالي حتى التبلور ثم تفصل البلورات بالترشيح وتغسل بعدة قطرات من الإيثانول ثم بثنائي اثير ، ومن ثم يحسب المردود الناتج.
- ويبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية للمرتبطة المصنعة ومعقداتها.

الجدول (1): الخواص الفيزيائية للمرتبطة (L) ومعقداتها المعدنية

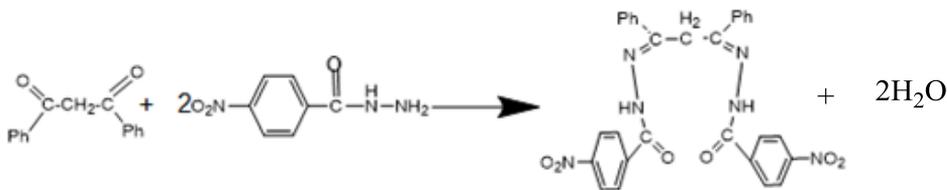
Comp.	Formulas (MW)	Color	M.p (°C)	Yield (%)
L	$C_{29}H_{22}N_6O_6$ (550.5270 g.mol ⁻¹)	أصفر	190 - 200	60
[Cu (L)]	$C_{29}H_{20}N_6O_6 Cu$ (617.546 g.mol ⁻¹)	أخضر غامق	220 - 230	59.41
[Ni (L)] Cl ₂	$C_{29}H_{22}N_6O_6 Cl_2 Ni$ (680.1430 g.mol ⁻¹)	أخضر عادي	250 - 260	43.28
[Zn((L)] Cl ₂	$C_{29}H_{22}N_6O_6 Cl_2 Zn$ (686.8030g.mol ⁻¹)	أصفر	210 - 225	72.88

حيث بلغت أوزان المعقدات الناتجة عملياً: 0.3644g لمعقد النحاس و 0.29g لمعقد النيكل و لمعقد الزنك 0.5g .

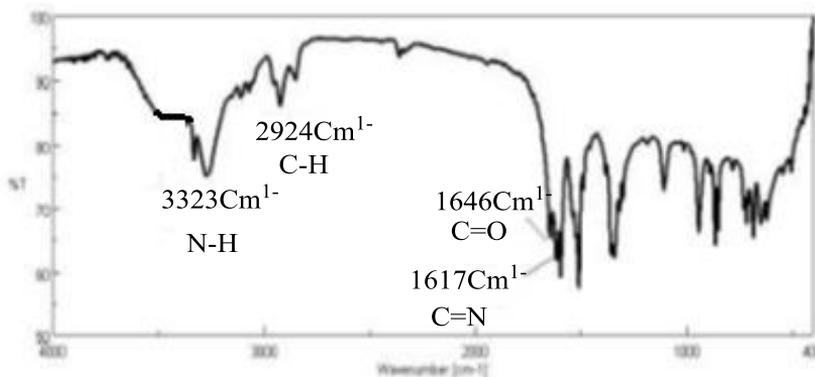
4- النتائج و المناقشة:

4-1- دراسة بنية المرتبطة (L):

تم اصطناع المرتبطة *N-N-1.3diphenlpropane-1.3dilidine di benzo hydrazide* وفق التفاعل التالي:



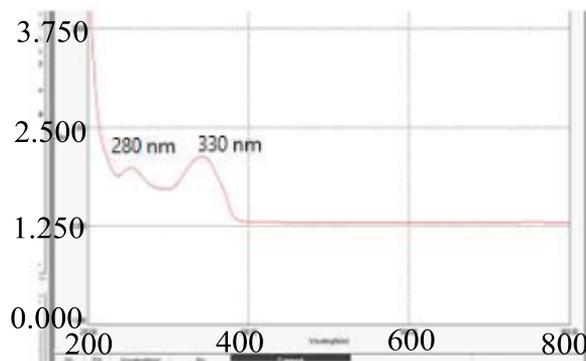
وللتأكد من هوية المنتج باستخدام الطرائق الطيفية ¹H-NMR, ¹³C-NMR (FT-IR) و(UV-Vis)، أظهر طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطة وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية 3332 Cm⁻¹ عائدة إلى امتصاص مجموعة (N-H) و 1646 cm⁻¹ تعود لامتصاص مجموعة الكربونيل الأמידية (C=O) و 1617 cm⁻¹ عائدة إلى امتصاص الرابطة الايمينية (C=N) الغير حلقي كما موضح في الشكل (1) [4,5]:



الشكل (1): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطة L

ومن خلال قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) للمرتبطة (L) باستخدام الميتانول كمذيب وباستخدام خلية ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، ظهر في الطيف حزمتان واضحتان لأعلى امتصاص الشكل (2) في المجال (330 nm و 280 nm) يمكن أن تعزى إلى الإنتقالات الإلكترونية للمرتبطة حيث تمثل الحزمة الأولى ذات الشدة المنخفضة عند الموقع (280 nm) الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية مثل مجموعة (C=C) في الحلقات

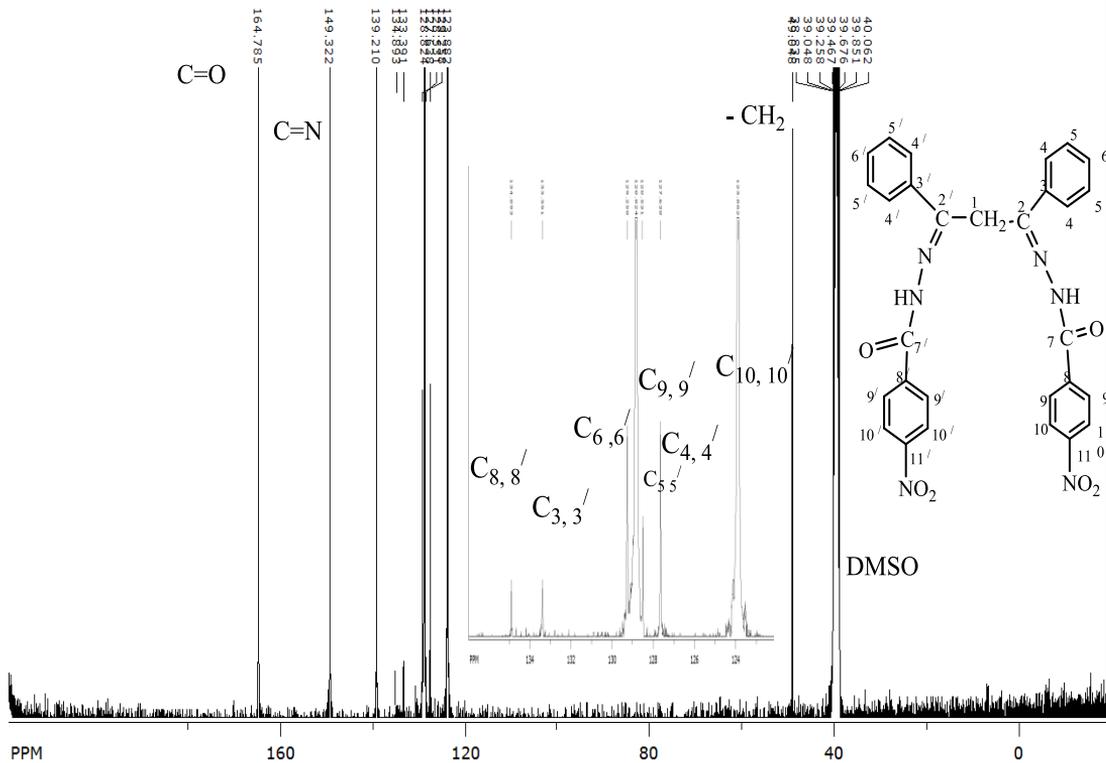
العطرية، أما حزمة الامتصاص الثانية ذات الشدة العالية عند الموقع (330 nm) فتمثل الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج إلكترونات حرة على أوكسجين مجموعة الكربونيل و نتروجين مجموعة الازوميثين [6-7].



الشكل (2): طيف (uv-vis) للمرتبطة L

أظهر طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني (C^{13} -NMR) الشكل (3) إشارتان عند الانزياحين (164.77 , 149.32 ppm) تعودان إلى C=O و C=N على الترتيب، كما ظهرت إشارة أحادية تعود إلى زمرة الميثيلين عند الإنزياح (49.04 ppm)، و انزياحات أخرى موضحة في الجدول (1):

اصطناع ودراسة طيفية لمشتق ثنائي فينيل هيدرازون ومعقداته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية
[Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]

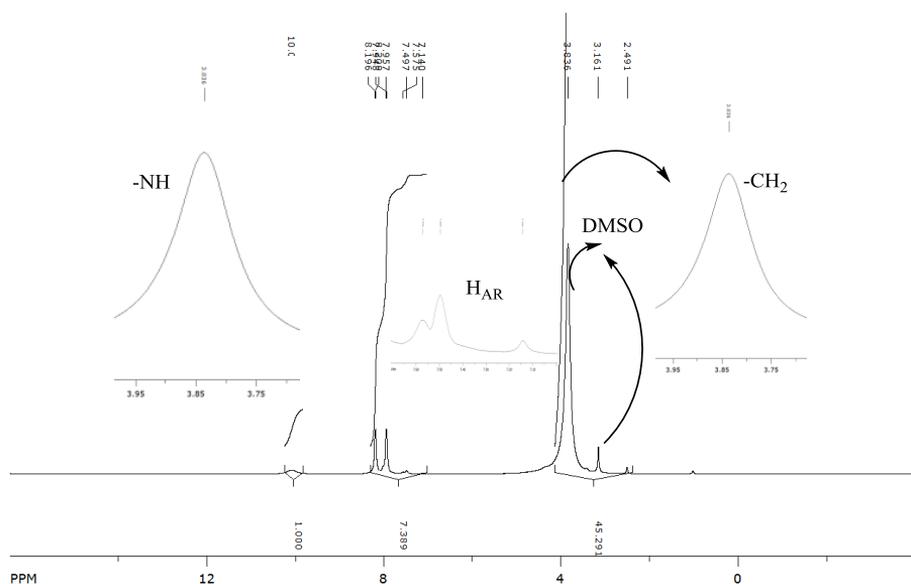


الشكل (3): طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة L في DMSO المديتر

الجدول 1: قيم الانزياح الكيماوي للمجموعات الكربونية في المرتبطة L

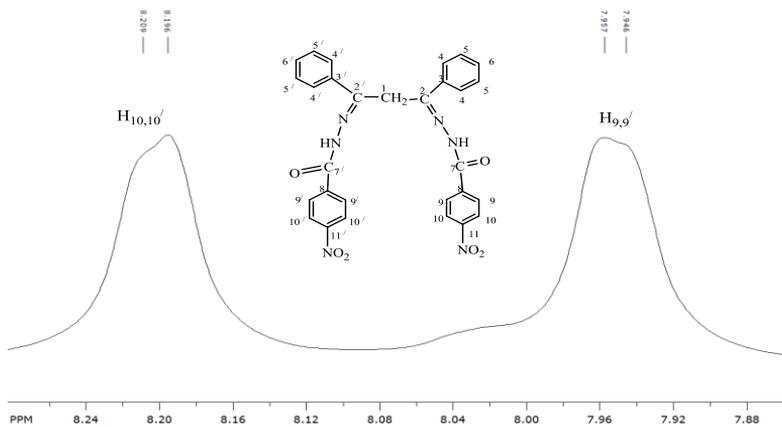
الانزياح δ_C Ppm	ذرة الكربون
49.04	1
149.32	2,2'
133.99	3,3'
127.64	4,4'
128.50	5,5'
129.26	6,6'
164.77	7,7'
134.89	8,8'
128.82	9,9'
123.88	10,10'
139.21	11

كما سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البرتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة الشكلان (5,4) والجدول (2) في ثنائي ميثيل سلفوكسيد المديتر، حيث يُظهر (بعد الأخذ بعين الاعتبار وجود التناظر في بنية المركب) إشارتين أحاديتين عند الانزياح (10.09 ppm, S, 2H)، تعود لبروتون مجموعة الأمين، و عند (3.84 ppm, S, 2H) لبروتونات مجموعة الميثيلين، وإشارتان ثنائيتان عند (7.96 ppm, d, 4H, J=4.8Hz) تعود للبروتونات $^9/9\text{-H}$ ، و (8.21 ppm, d, 4H, J=5.2Hz) تعود للبروتونات $^{10}/10\text{-H}$ ، أما بقية البروتونات الحلقات العطرية تمتص بشكل إشارة متعددة عند المجال (7.14–7.58 ppm, m, 10H).



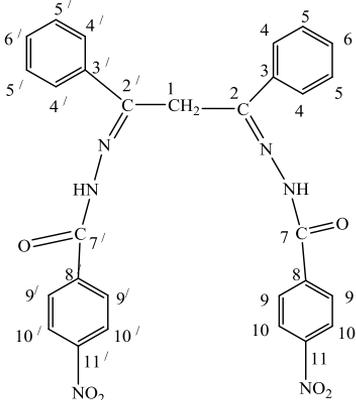
الشكل (4): طيف الـ $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة L

اصطناع ودراسة طيفية لمشتق ثنائي فينيل هيدرازون ومعدناته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية
[Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]



الشكل (5): طيف الـ ¹H-NMR للمرتبطة L بشكل موسع

الجدول (2): قيم الانزياحات وثوابت التزاوج للمركب الناتج

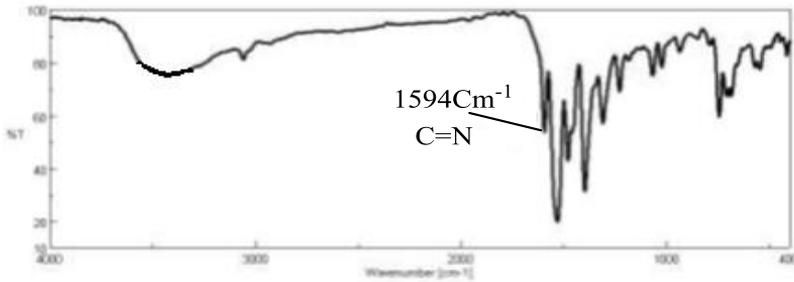
	
H-NMR(δ,ppm)	الرقم
3.84(S, 2H)	1
7.14–7.58 (m,10H)	4,4', 5,5', 6, 6'
7.96 (d,4H, J=4.8Hz)	9,9'
8.21 (d, 4H, J=5.2Hz)	10,10'
10.09 ppm, S,2H	N-H

4-1- دراسة بنية المعقدات المحضرة :

تم الحصول على ثلاث معقدات من خلال تفاعل المرتبطة مع أملاح المعادن MCl_2 حيث: ($M = Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$) بنسبة مولية (1:1) المنحلة في 50ml من الميثانول مع التحريك المستمر لمدة (5) ساعات عند درجة حرارة 60 درجة مئوية، ودرست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) الأشكال (6,7,8)، تبين الأطياف المسجلة للمعقدات من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة الحرّة لاختفاء عصابات الامتصاص التابعة لامتطاط (N-H) و (C=O) في معقد النحاس، بينما في المعقدات الأخرى انزاحت نحو الأعداد الموجية الأعلى من 3332Cm^{-1} في المرتبطة إلى $[3423-3432\text{Cm}^{-1}]$ في المعقدات لمجموعة الأمين، ومن 1646Cm^{-1} في المرتبطة إلى

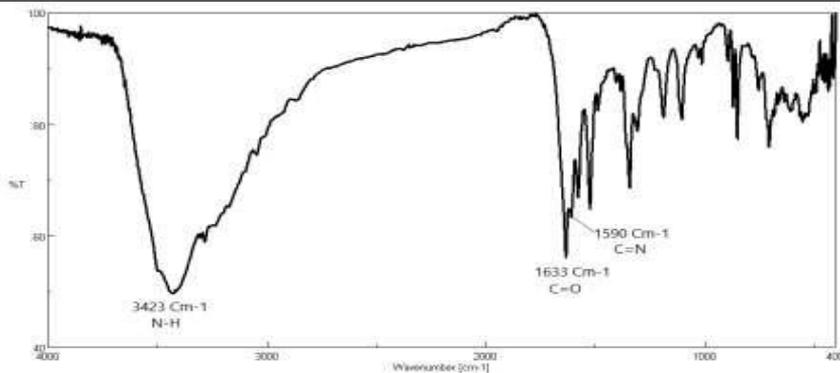
$[1633-1638-3432\text{Cm}^{-1}]$ في المعقدات لمجموعة الكربونيل.

إضافةً إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (C=N) نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1617Cm^{-1} في المرتبطة إلى $[1588-1600\text{Cm}^{-1}]$ في المعقدات. مما يدل على حدوث التساند في هذه المواقع، مما سبق يمكن القول بأن تساند الشاردة المعدنية (M^{II}) مع المرتبطة L يمكن أن يتمّ من خلال ذرة نتروجين مجموعة الأزوميثين (C=N) وذرة أوكسجين المجموعة الكربونيلية (C=O).

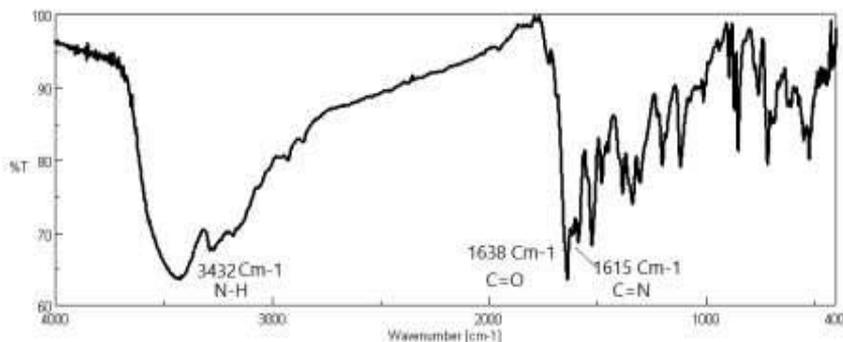


الشكل(6): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد: [Cu(L)]

اصطناع ودراسة طيفية لمشتق ثنائي فينيل هيدرازون ومعدناته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية
[Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]



الشكل (7): مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء للمعدن [Ni(L)]Cl₂

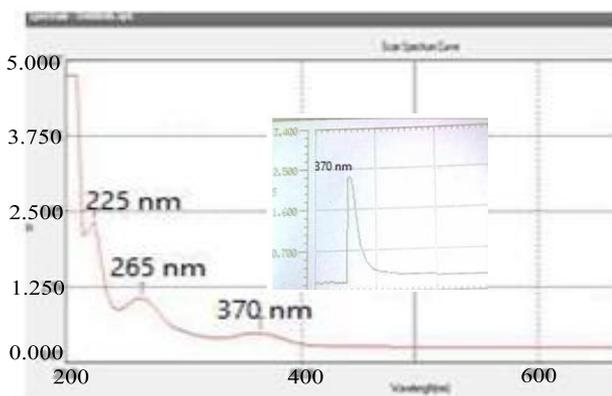


الشكل (8): مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء للمعدن [Zn(L)]Cl₂

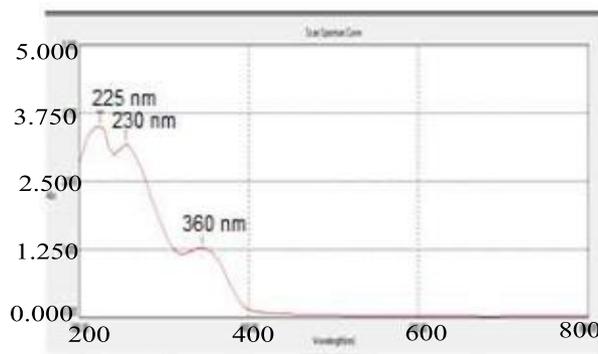
الجدول (3): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة L ومعدناتها المعدنية

Compounds	v(NH)	v(C=N)	v(C=O)	v(N-N)
L	3332	1617	1646	1108
[Cu(L)]	-	1594	-	1067
[Ni(L)]Cl ₂	3423	1600	1633	1012
[Zn(L)]Cl ₂	3432	1588	1638	1011

تظهر الأشكال (11,10,9) أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة، حيث يلاحظ وجود ثلاث قمم، الأولى تقع عند (220-225 nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$)، في حين أنّ العصابة الثانية التي تظهر عند (230-265 nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية للمرتبطة من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الاخفض مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة L، و ذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية، أما العصابة الثالثة و التي تظهر عند (345-370 nm) غالباً تعود إلى انتقال الشحنة (MLTC) بسبب منح الأزواج الإلكترونية الحرة من ذرتي النيتروجين والأوكسجين في مجموعات الإيمين والكربونيل إلى أيون المعدن.

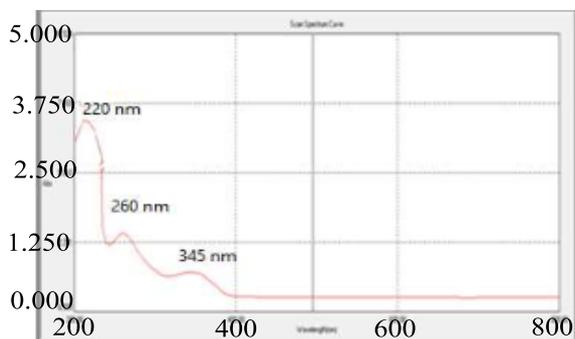


الشكل (9): مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد [Cu(L)]



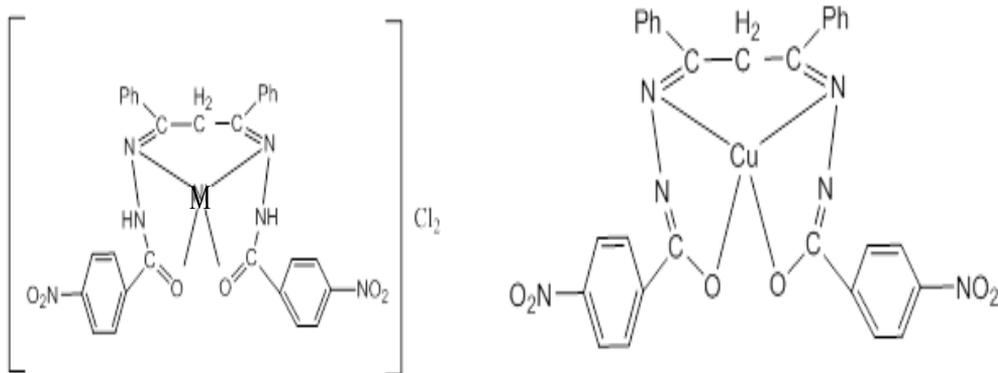
اصطناع ودراسة طيفية لمشتق ثنائي فينيل هيدرازون ومعقداته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية
[Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]

الشكل(10): مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد $[Ni(L)]Cl_2$



الشكل(11): مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمعقد الزنك

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغ الجزيئية العامة $[Cu(L)]$ لمعقد النحاس و $[M(L)]Cl_2$ للمعقدات الأخرى وهذه المعقدات مستقرة وثابتة في الهواء الجوي و رباعية التساند .



M= Ni, Zn

الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة

4-2- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية: يحل (0.01 g) من المعقد المعدني المحضرمع كمية مناسبة من الميثانول، ويضاف (0.05 gm) من نترات الفضة الممددة بالماء المقطر $AgNO_3$ مع التحريك ، فتشكل راسب في معقدي النيكل والزنك مما يدل على وجود الكلور خارج كرة التساند، وعدم تشكل الراسب في معقد النحاس، يرشح الراسب، ثم تؤخذ الرشاحة ويضاف لها عدة قطرات من حمض الازوت لتخريب المعقد وتسخن قليلا بعد ذلك تضاف نترات الفضة فلم يتشكل راسب للمعقدات المذكورة ، وعند تخريب معقد النحاس وإضافة نترات الفضة لم يتشكل راسب مما يؤدي الى عدم وجود الكلور داخل كرة التساند في هذه المعقدات .

4-3- دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية:

تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة $1000^{\circ}C$ ووزن الأوكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن فكانت النتائج وفق الجدول(4) .

الجدول (4): يوضح النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات.

المعقد	النسبة النظرية (%)	النسبة الفعلية (%)	نسبة التطابق (%)
[Cu(L)]	10	10	100
[Ni(L)]Cl ₂	9	9	100
[Zn(L)]Cl ₂	9.3	7.78	82.41

حيث بلغ وزن أوكسيد النحاس الناتج 0.0026g ووزن أوكسيد النيكل 0.0023g ووزن أوكسيد الزنك 0.003g

اصطناع ودراسة طيفية لمشتق ثنائي فينيل هيدرازون ومعقداته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية
[Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]

كما تم قياس الناقلية للمعقدات عند تركيز ($10^{-3} M$) ، حيث تبين أن بعضها يمتلك خواص كهربية أي أنها تتأين في المحلول وبعضها لا كهربية ، كما يبين الجدول (5) التالي:

الجدول (5): يوضح ناقلية المعقدات المحضرة بالميكروسيمينز .

الناقلية الكهربائية (ميكروسيمينز)	المعقد
10	[Cu(L)]
239	[Ni(L)]Cl ₂
300	[Zn(L)]Cl ₂

ونورد في الجدول (6) بعض الخصائص الفيزيائية التي تمت دراستها للمركبات المحضرة:

الجدول (6) بعض الخصائص الفيزيائية التي تمت دراستها للمركبات المحضرة:

المركبات	الكتلة المولية M _w (g/mol)	اللون	درجة الانصهار °C	الذوبانية		
				في الماء	في الميثانول	في DMF
L	550.5270	أصفر	190 - 200	-	+	+
[Cu(L)]	617.973	أخضر غامق	220 - 230	-	في الميثانول الساخن	+
[Ni(L)]Cl ₂	680.143	أخضر	250 - 260	-	في الميثانول الساخن	+
[Zn(L)]Cl ₂	686.8030	أصفر	210 - 225	+	+	+

+ : ينحل - : لاينحل

5- الاستنتاجات والتوصيات:

- 1) تم اصطناع مرتبطة جديدة لمشتقات ثنائي فينيل هيدرازون .
- 2) تم اصطناع معقداتها مع كل من أيونات النحاس والنيكل والزنك .
- 3) درست الناقلية الكهربائية للمعقدات السابقة وتبين أنها بعضها كهربيية أي أنها تتأين في المحلول وبعضها غير كهربيية .
- 4) درست كل من المرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (U V-Vis) وطيف (NMR) وأظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .
- 5) نقترح استخدام التقنيات الحديثة لتحديد البنية الفراغية للمعقدات المحضرة كجهاز انعراج الأشعة السينية والمجهر الالكتروني.
- 6) كما نقترح دراسة بعض التطبيقات للمرتبطة والمعقدات المحضرة كالفعلالية البيولوجية.

- [1] G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. Mc Cleverty,
“Comperhensive Coordination Chemistry”, 1st ed., Pergamon
Press, Oxford England, Vol. II, pp. 715-735(1987).
- [2] Nataliya E. Borisova, Marina D. Reshetova, and Yuri A.
Ustynyuk, “Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic
Schiff Bases” Received June 7, (2006).
- [3] RAJESH, S. B.; VIDYANAND, K. R., Coordination diversity
of new mononucleating hydrazone in 3d metal complexes:
Synthesis, characterization and structural studies, J. Serb.
Chem. Soc. Vol.71, No.12; pp.1301–1310 (2006).
- [4] R. Bruckner , Elsevier, Advanced Organic Chemistry
Reaction Mechanisms (2002)..
- [5] Pouralimardana O., Chamayoub A. Ch., Janiakb Ch., Monfareda,*
H. , Hydrazone Schiff base-manganese(II) complexes: Synthesis,
Crystal structure and catalytic reactivity , Inorganica Chimica
Acta: 360P 1599–1608 , (2007).
- [6] Asadi Z., Shorkaei M. R, - Spectrochim. Acta A :105 , P 344–
351 ,(2013) .
- [7] Ray A.; Banerjee S., Sen S.; Butcher R. J., Rosair, G. M.;
Garland, M. T., Mitra, S- Struct. Chem :19, 209. (2008).

اصطناع وتوصيف بولي [2,2 - ثنائي (4-أكريلات

فينيل) بروبان]

أ.د. علي يوسف*

د. ثناء شريتح**

الطالبة سهير علي***

ملخص البحث

تم في هذا البحث اصطناع مونومير ثنائي الفينول A مخبرياً انطلاقاً من الفينول والأسيتون بوجود حفاز حمضي الأمبرلست (15)، تم اصطناع مونومير أكريلات ثنائي فينول انطلاقاً من ثنائي الفينول A وحمض الأكريليك ومن ثم بلمرته والحصول على بوليمير AABPA واثبات بنيتها بالرنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، واقترحت آلية مناسبة لشرح اصطناع كل من مونومير أكريلات ثنائي الفينول والبوليمير AABPA.

كما تم تعيين درجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني، حيث تم الوصول إلى درجة بلمرة (23) ومعدل وزن جزيئي عددي (7802) ومعدل وزن جزيئي وزني (15268) ودرجة تبعر (1.9569)، وذلك عند إجراء التفاعل عند درجة حرارة 135°C خلال زمن تفاعل مقداره 180 min .

درست بعض الخصائص الفيزيائية كاللزوجة النسبية والميكانيكية كاستخدام البوليمير معجون لطلاء السيارات، بالإضافة لبعض الخصائص الحرارية من خلال تسجيل منحنى المسح التفاضلي الحراري (DSC) .

كلمات مفتاحية: ثنائي الفينول A، معدل الوزني الجزيئي العددي ، درجة البلمرة، المسح الحراري التفاضلي.

* أستاذ في قسم الكيمياء - كيمياء عضوية- كلية العلوم- جامعة البعث.

** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كيمياء عضوية- كلية العلوم الثانية- جامعة البعث.

*** طالبة دكتوراه كيمياء عضوية- قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة البعث.

Synthesis and characterization of poly(2,2- bis(4- acrylates phenyl) propane)

Suhair Ali, prof Ali Yousef, Dr. thanaa shriteh

Abstract

In this research, the bisphenol A monomer was synthesized from phenol and acetone in the presence of an amberlast acid catalyst (15), the diphenol acrylate monomer was synthesized from bisphenol A and acrylic acid, and then polymerized, obtained an AABPA polymer, and proved its structure by proton magnetic resonance and infrared spectroscopy. , And suggested a suitable mechanism to explain the synthesis of both the bisphenol acrylate monomer and AABPA.

The degree of polymerization, the numerical molecular weight rate, and the molecular weight rate were determined, as the degree of polymerization (23), the numerical molecular weight rate (7802), the molecular weight rate (15268) and the scattering degree (1.9569), were reached when the reaction was carried out at a temperature. 135°C during a reaction time of 180 min.

Some physical properties such as relative viscosity and mechanical properties were studied, such as the use of polymer paste for painting cars, in addition to some thermal properties by recording the Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Keywords:Bisphenol A, Number Average Molecular Weight, Degree of Polymerization, Differential Calorimetric Scanning DSC.

1- مقدمة:

يعد ثنائي الفينول A 2,2-ثنائي (4-هيدروكسي فينيل) بروبان، من المواد الأولية الهامة في إنتاج راتنجات الايبوكسي والبولي كربونات على المستوى الصناعي، يتم تحضيره عن طريق التكتيف المحفز بالحمض للأسيتون والفينول، حيث تم دراسة حركية اصطناع ثنائي الفينول A من الأسيتون والفينول على محفز التبادل الأيوني المعزز بالتعادل الجزئي للمجموعات الحمضية مع 2-مركابتو إيثيل أمين في نطاق درجة حرارة 50-85°C [1-3].

ثنائي الفينول A ملوث بيئي يستخدم على نطاق واسع في صناعة البلاستيك. ثبت أنه يسبب اضطراب الغدد الصماء وله تأثير سلبي على التطور الجنيني للثدييات، و يظهر تأثيرًا سلبيًا على التطور الجنيني المبكر للخنازير من خلال تلف الميتوكوندريا والحمض النووي [4-5].

تم إجراء البلمرة المباشرة لثنائي الفينول A مع ثاني أكسيد الكربون باستخدام نظام محفز مكون من محفز كربونيل Pd ، حيث أدى استخدام خلات النحاس كمحفز للأكسدة والاختزال غير العضوي إلى اصطناع البولي كربونات ولكن أدى تكوين مجموعات أورثو فينيلين كربونات (O-PC) وحمض الساليسيليك في نهايات السلسلة إلى تشكل بوليمرات منخفضة الوزن الجزيئي، ومن أجل منع تشكل هذه المجموعات للحصول على بوليمر بوزن جزيئي أعلى يحوي زمر طرفية OH، تم إجراء تعديلات مختلفة في نظام المحفز، أمكن التخلص من تشكيل o-PC تمامًا باستبدال Cu بـ Ce، بالإضافة إلى استخدام ثنائي (ثلاثي فينيل فوسفورانيليدين) بروميد الأمونيوم (PPNBr) بدلاً من بروميد رباعي الأمونيوم [n(Bu)4NBr] من أجل التخلص من تشكل المجموعة الحمضية ، وحددت بنية البوليمر بالتفصيل من خلال دراسة أطياف IR و NMR و MALDI-TOF-MS [6-7].

كما تم تحضير بوليمرات ثنائي الفينول A تريازين (T-BPA)، التي تميزت بخواص ميكانيكية وحرارية مثيرة للاهتمام، وذلك عن طريق استخدام محفز نقل الطور المتعدد التكتيف البيني (بين سطحين)، ولتحسين ظروف التفاعل درست العديد من المعاملات مثل درجة الحرارة ووقت التفاعل ونوع وتركيز محفز نقل الطور، تركيز المونومرات ، نوع المذيب ،

والقاعدة ، و إضافة الملح ، و تأثير تركيز الوزن الجزيئي على اللزوجة النوعية المخفضة ومردود T-BPA ، حيث كانت ظروف التفاعل مواتية لاصطناع T-BPA بأقل تكلفة [8]. اكتسبت البوليمرات المشتركة التي تحتوي على وحدات متتالية من الستايرين وكربونات ثنائي الفينول A بعض الاهتمام كمواد لتخزين البيانات الضوئية. نظراً للعلامة المختلفة للشواهد الانسيابية للبوليسترين (PS) والبولي (كربونات PC) (bispheno1-A) ، يجب أن تُظهر البوليمرات المشتركة التي تحتوي على كلا المونومرين انكساراً ضوئياً منخفضاً ناتجاً عن الإجهاد مقارنةً بالكربونات المتجانسة [9-13].

لذا في هذا الإطار تم اصطناع بولي كربونات ثنائي فينول A - كرافت - بوليسترين باستخدام تقنية macromonomer ، التكتيف المشترك لبولي سترين (مكرومونومر) ، يحمل وظائف هيدروكسيل عطرية، مع ببسفينول A وثلاثي فوسجين في محلول بييريدين و كلوريد الميثيلين، حيث أظهرت مركبات البولي كربونات على النقيض من مزيج البوليسترين / البولي كربونات المتماثلة الأوزان والتركيب الجزيئي درجة حرارة تخرج واحدة فقط ، والتي ثبت أنها كذلك محتوي البولي سترين يقلل الانكسار الناجم عن الإجهاد مقارنة بالبولي كربونات [14]. سنركز في هذا العمل على اصطناع مونومير ثنائي فينول أكريلات يحوي زمر استيرية وروابط مزدوجة كربون- كربون وبلمرته.

2- الهدف من البحث:

لم يصادف في المراجع والأدبيات العلمية دراسات تجريبية تناولت اصطناع بوليمرات استيرية انطلاقاً من ثنائي الفينول A ، لذا يهدف هذا العمل إلى ما يلي:

- اصطناع بوليمر ثنائي الفينول أكريلات مخبرياً وفصل الناتج وتنقيته .
- التأكد من هوية الناتج من خلال تحديد بنيته الجزيئية باستخدام طيوف (IR) و $^1\text{H-NMR}$ و طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) .
- دراسة خصائص البوليمر المصنع.

3- مواد وطرق البحث:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز طيف الامتصاص الضوئي ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
- جهاز المسح التفاضلي الحراري (DSC) (Differential Scanning Calorimetry) الذي يحمل الرمز (DSC-60) من شركة (SHIMADZU) صنع اليابان- مخبر الهندسة البيئية، كلية الهندسة المدنية، جامعة البعث.
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus .
- ميزان حساس من النوع Sartorius BL-210S.
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243.
- مخبر دوار نموذج 4.91 من شركة Normschiff الألمانية.
- مصباح UV مزود بلمبتين 254nm, 366nm من شركة DESAGA الألمانية.
- حوالة 100ml ثنائية الفتحة، محرك مغناطيسي، سخانة، أرلينة 1000ml، مكثف، دين ستارك خاص بالاسترة، ميزان حرارة، اسطوانة أزوت، أنبوب اختبار 150*20mm، قضبان زجاجية للتحريك، ورق ترشيح، قمع ترشيح، حمام مائي، مؤقت زمني، اجاصة مطاطية.

3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

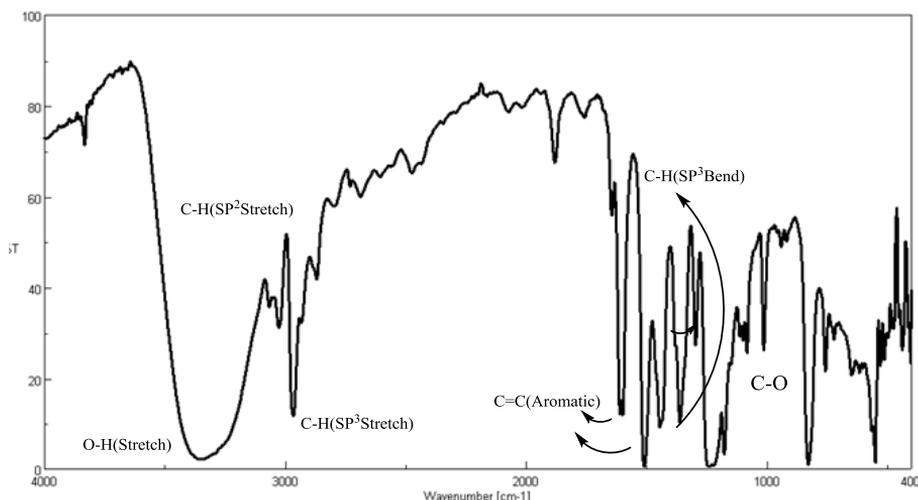
- حمض الأكرليك، فينول، أمبرلست الحمضي-15، هيدروكسيد الصوديوم، ايتانول، أسيتون، تتراهيدروفوران، ماء مقطر. هيدروكسيد الصوديوم من انتاج شركة BDH.
- زيت بارافين من شركة GPR، ماء مقطر.
- أوكسيد الزنك (0.1 ميكرون) .

3-3- تحضير ثنائي الفينول A :

يضاف إلى حوالة سعة 50 ml مجهزة بسخانة وحمام مائي ومبرد عكوس ومحرك مغناطيسي كمية زائدة (0.5mol, 4.7gr) فينول و (0.01mol, 0.58gr) أسيتون مع

اصطناع وتوصيف بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان]

التحريك بدون مذيب وتحت الضغط الجوي وحفاز أمبرلست -15 (50mg)، وتم تسخين المواد المتفاعلة إلى الدرجة (70-125°C) لمدة 24 ساعة، يحل الناتج بالإيثانول جيداً وعلى البارد، ويرشح للتخلص من الحفاز، ويطرد المذيب بالتبخير تحت التفريغ . فتم الحصول على راسب أبيض درجة انصهاره $m.p = 155-156^{\circ}C$ بمرود 70% . سجل طيف الأشعة تحت الحمراء للناتج وقورن بالطيف المرجعي لثنائي الفينول أ، فلوحظ توافق بين الطيفين الشكل (1) .



الشكل(1): طيف ال IR لثنائي الفينول A المحضر مخبرياً

4-3- تحضير بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان] من مونومير أكريلات ثنائي فينول A (AABPA):

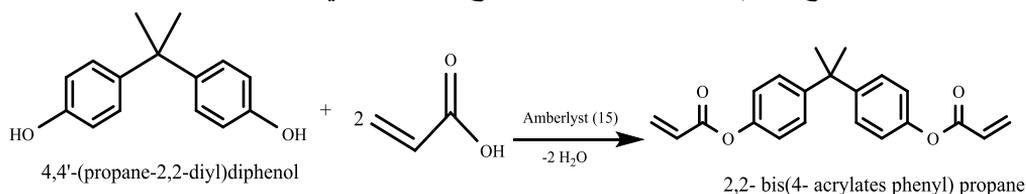
تم تحضيره على مرحلتين:

المرحلة الأولى: تشكل الأستر:

يضاف إلى حوجلة ثنائية الفتحة مزودة بحمام زيتي ومحرك مغناطيسي ومكثف ومدخل لغاز الأزوت بحيث يمرر على شكل فقاعات غازية وجهاز دين ستارك وميزان حرارة (1mmol, 0.228g) من ثنائي الفينول A و (2mmol, 0.144 gr) حمض الأكرليك (بحيث يتشكل محلول متجانس) و من ثم يضاف 0.012 g من الأمبير لست -15 ، وترفع درجة الحرارة وتثبت عند الدرجة (135°C) وبعد مرور ستين دقيقة من الثبات عند

هذه الدرجة لوحظ تحول لون المحلول من شفاف إلى أحمر ياقوتي وازدياد اللزوجة. وباستمرار التسخين لمدة ثلاثة ساعات لم يلاحظ أي تغير آخر.

يحل الناتج بالإيثانول جيداً وعلى البارد، ويرشح للتخلص من الحفاز، ويطرد المذيب بالتبخير تحت التفريغ، فتم الحصول على سائل لزج أحمر ياقوتي:

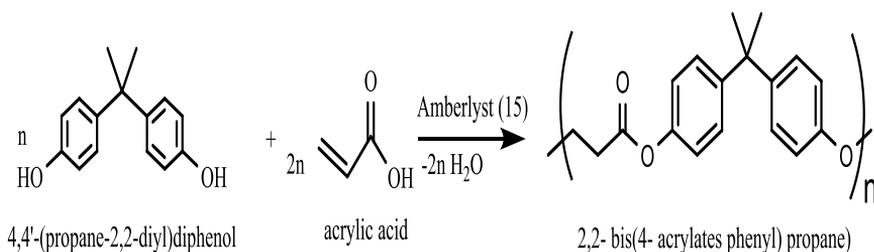


تم تتبع سير تفاعل الأسترة باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC وجملة جرف (ميثانول : دي كلورو الايثان) (80:20)، واعتماداً عليها تم اختيار النسب المولية للمواد الأولية، فكانت 1 mol من BPA و 2 mol من حمض الأكرليك و (0.4%) من وزن المزيج التفاعلي الحفاز الحمضي الأمبرلست -15.

كما تم الاستدلال على نهاية تفاعل الأسترة بطريقة كيفية، ذلك بأخذ عينة من وسط التفاعل في أنبوب اختبار ويضاف لها كمية مماثلة حجماً من الكحول المطلق فإذا لم تشكل أي عكر فإن ذلك يدل على نهاية تفاعل الأسترة.

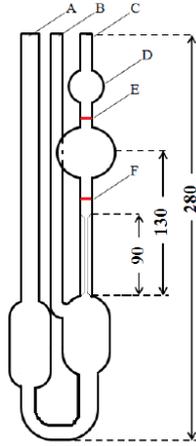
المرحلة الثانية: تشكل البوليمير :

تم سحب عينات من وسط الكتلة المتفاعلة خلال أزمنة مختلفة واذابتها بمذيب مناسب (الكلوروفورم)، ثم تعين قرينة اليود لكل عينة بطريقة وفق الطريقة المرجعية (ASTM D 555 -95).



3-5-القياسات:

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء للمونومير باستخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR من نوع (JENA-4100) بطريقة أقراص KBr. كما تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) باستخدام الكلوروفورم المديتر كمذيب. تم تتبع تفاعل البلمرة باستخدام المسح الحراري التفاضلي DSC في مجال درجات حرارة (25-350°C) بسرعة تسخين 5°C/min في جو من الأرجون، كما تم حساب معدل الوزن الجزيئي للبوليمير ودرجة البلمرة عن طريق تعيين قرينة اليود عند فترات زمنية مختلفة خلال سير التفاعل ومن ثم تعيين درجة التحول، و تعيين اللزوجة النسبية $[\eta]$. تم تعيين اللزوجة النسبية η_{rel} (Relative viscosity) باستخدام جهاز UBBELOHDE Viscometer عند درجة حرارة (30 °C) الموضح بالشكل (5).



UBBELOHDE Viscomete

الشكل (2)

3-6- اختبار البوليمير المصنع كمعجون لطلاء السيارات :

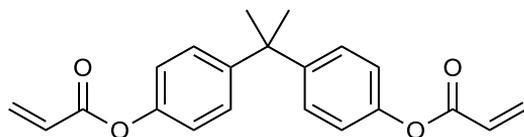
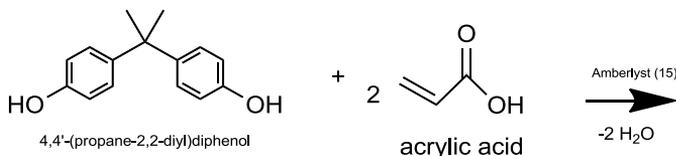
تم إجراء تطبيق للبوليمير المصنع كمعجونة لطلاء السيارات بتجهيز عجينة الحديد اللاصقة من خلال تحميل البوليمير الناتج على أكسيد الزنك (طول الحجم البلوري للحبيبة 0.1 ميكرون) بنسبة 50% وزناً. يؤخذ مقداراً من المادة المصنعة ويضاف إليها بحدز وبالتدرج كميات مناسبة من أكسيد الزنك مع التحريك ببطء حتى التجانس، و الحصول على عجينة لينة طيعة القوام.

ينظف قطعة السطح المراد طلي العجينة عليه باستخدام ورق زجاج خاص ، ويدلك السطح حتى النعومة الكافية، ويطلى السطح المعدني الناعم والمصقول بأداة مطاطية غير مخرشه مع المحافظة على أن يكون سطحاً مستوياً في جميع الاتجاهات، ويترك الطلاء حتى يجف لمدة 24 ساعة ثم يصقل سطح الطلاء.

4- النتائج والمناقشة:

4-1- التوصيف البنوي للبوليمر المحضر باستخدام مطيافيتي IR, NMR:

تم اصطناع مونومير أكريلات ثنائي فينول A (AABPA) انطلاقاً من ثنائي فينول A وحمض الأكرليك بوجود حفاز الأمبرلست-15. حيث تبين بأنه يمكن لزمرة الهيدروكسيل الطرفية في مركب ثنائي فينول A أن تتفاعل مع الزمرة الكربوكسيلية لحمض الأكرليك وتتشكل أكثر من زمرة استيرية واحدة في المونومير، بالتالي يتشكل مونومير ثنائي استر أكريلات ثنائي الفينول A.



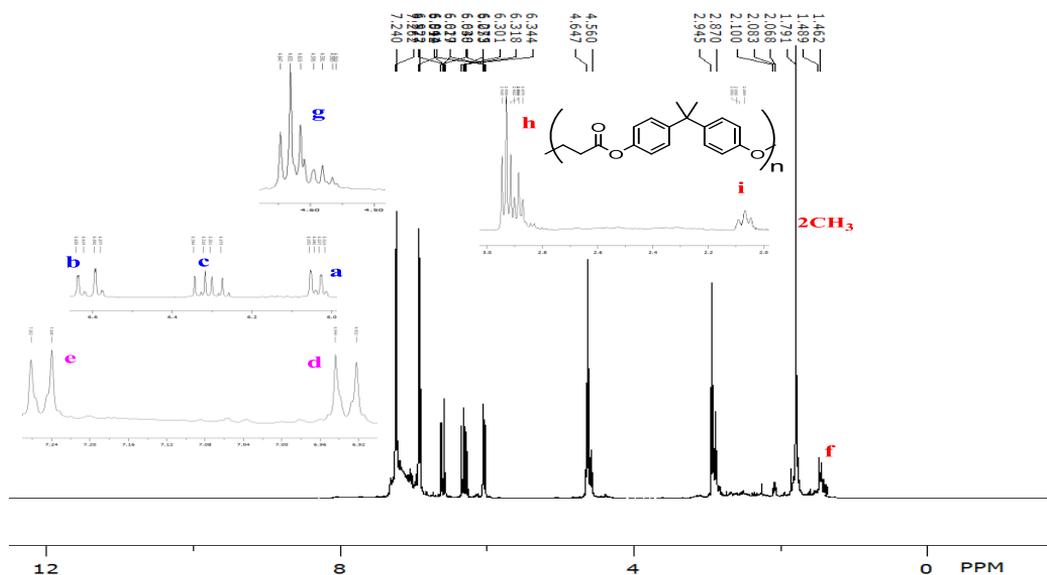
2,2- bis(4- acrylates phenyl) propane

تم التحقق من تشكل مونومير ثنائي استر أكريلات ثنائي فينول A باستخدام الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ حيث يلاحظ في طيف الرنين النووي البروتوني الشكل (3)، اختفاء بروتون زمرة الهيدروكسيل لثنائي الفينول A و اختفاء بروتون زمرة الكربوكسيل في حمض الأكرليك.

تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ في CDCl_3 للبوليمر الناتج الشكل (5)، حيث ظهرت اشارة المذيب (CDCl_3) متداخلة مع البروتونات العطرية عند

اصطناع وتوصيف بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان]

الانزياح (7.26ppm)، كما يُظهر الطيف إشارة ثنائية عند الانزياح (1.49ppm, 3H) تعود لبروتونات مجموعات الميثيل f الناتجة عن عملية البلمرة. كما يُظهر الطيف إشارة أحادية عند الانزياح (1.75ppm, 6H) تعود لبروتونات مجموعات الميثيل الواقعة بين حلقتي البنزن التابعة للمونومير، وثلاثية عند الانزياح (2.10 ppm, 2H) و تعود لبروتونات المثلين i ، وثلاثية مضاعفة عند الانزياح (2.87-2.95ppm, 2H) تعود لبروتونات المثلين h، ومتعددة عند الانزياح (4.56-4.65 ppm, 1H) تعود للبروتون g و وثنائية مضاعفة عند الانزياح (6.01 – 6.05ppm, 1H) تعود للبروتون a ، وثنائية مضاعفة عند الانزياح (6.58 – 6.64 ppm, 1H) تعود للبروتون b ، وثنائية مضاعفة عند الانزياح (6.28 – 6.34 ppm, 1H) تعود للبروتون c وثنائية عند الانزياح (6.94 ppm, 1H) تعود للبروتونات العطرية d ، وثنائية عند الانزياح (7.26 ppm, 1H) تعود للبروتونات العطرية e .



الشكل (3): طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر الناتج

ويوضح الجدول (1) قيم الانزياحات للبوليمر الناتج.

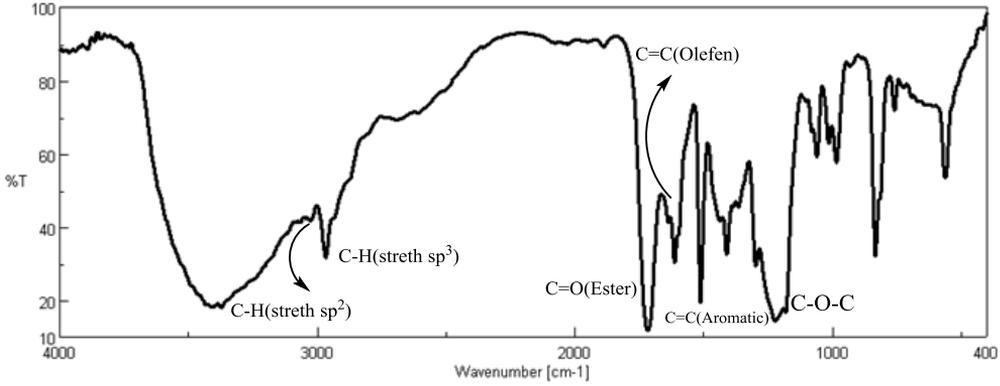
الجدول (1): قيم الانزياحات للبلمير الناتج

¹ H-NMR(δ,ppm)	No
1.75(d, 3H)	f
1.79 (s , 6H)	CH ₃
2.10 (t , 2H)	i
2.87 -2.95 (dt, 1H)	h
4.56 – 4.65 (m, 1H)	g
6.01-6.05(dd, 1H)	a
6.58-6.64(dd, 1H)	b
6.28-6.34(dd, 2H)	c
6.94 (d,2H)	d
7.26 (d,2H)	e

يبين طيف IR الشكل(5) للبلمير امتطاط الروابط C-H العطرية عند 3040 cm^{-1} ، وامتطاط الروابط CH₂ الأليفاتية عند 2966 cm^{-1} ، يقع امتطاط الروابط C=C للحلقة العطرية عند 1520 و(C=C) الأوفينية عند 1618 cm^{-1} ، كما يظهر الامتطاط غير المتناظر والامتطاط المتناظر للرابطة C-O-C عند 1220 cm^{-1} وعند 1060 cm^{-1} على التوالي.

كما يظهر امتطاط الزمرة C=O الاستيرية عند العدد الموجي 1715 cm^{-1} .

اصطناع وتوصيف بولي [2,2- ثنائي (4- أكريلات فينيل) بروبان]

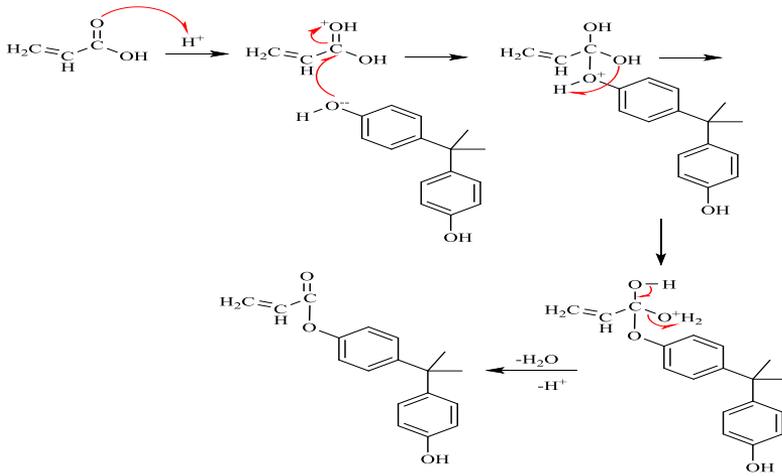


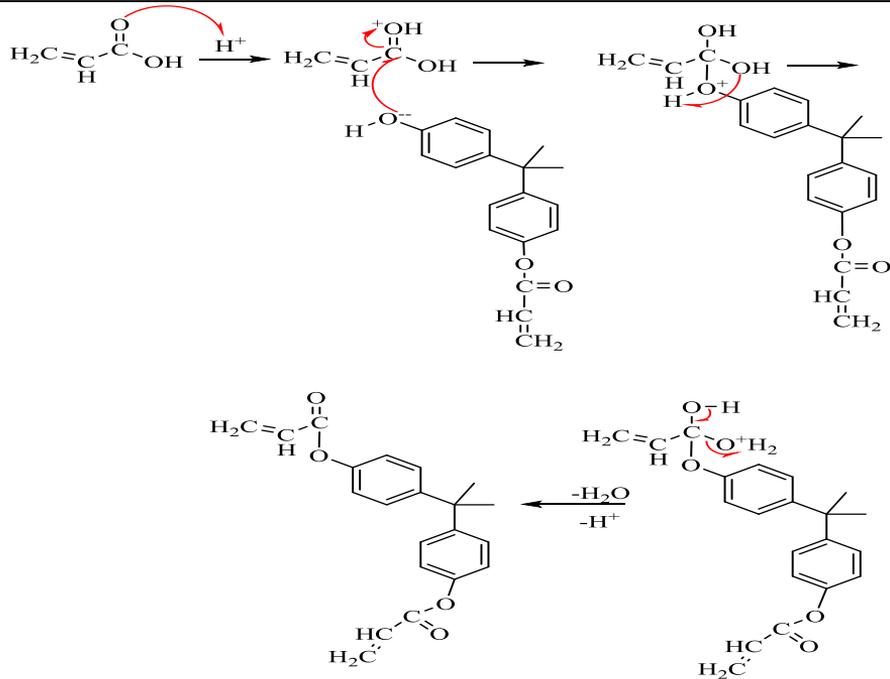
الشكل (5): طيف الأشعة تحت الحمراء للناتج

كما يظهر المخططان (I) و (II) الآلية المقترحة لتفاعل ثنائي الفينول A مع حمض الأكرليك

: [15]

1- تفاعل الأسترة (تشكل المونومير):

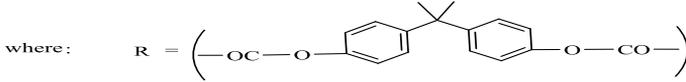
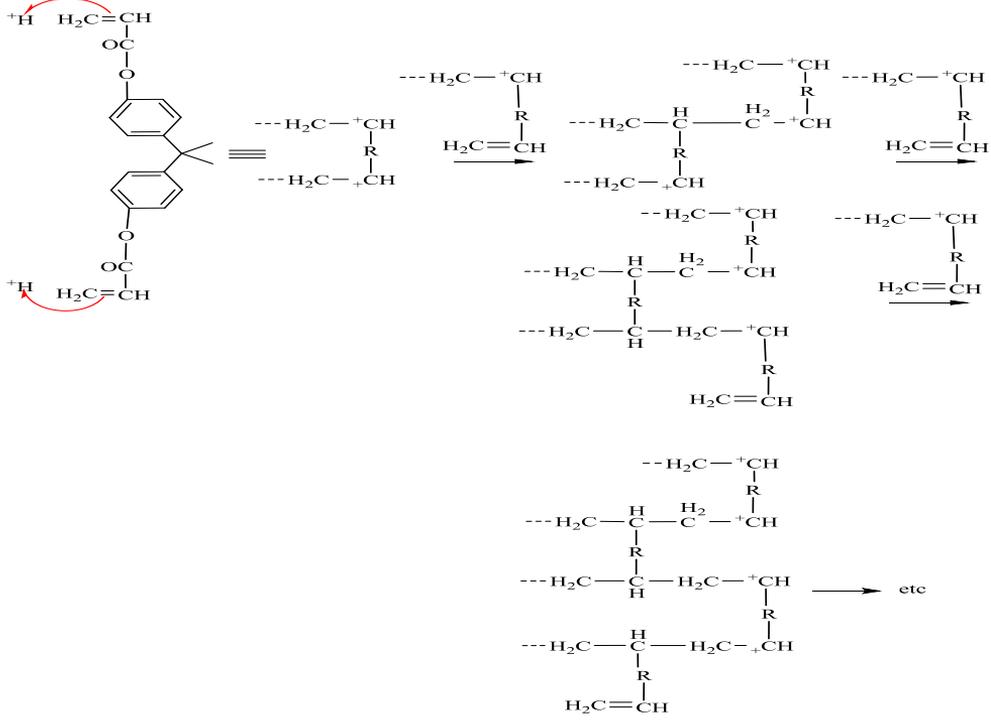




المخطط (I): آلية تشكل مونومير ثنائي فينول أكريلات

(2) تفاعل البلمرة (تشكل البوليمير):

اصطناع وتوصيف بولي [2,2- ثنائي (4- أكريلات فينيل) بروبان]



المخطط (II): آلية تشكل البولومير ثنائي فينول أكريلات

4-2- حساب معدل الوزن الجزيئي للبولي (AABPA) :

تم حساب معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عن طريق تعيين قرينة اليود عند فترات زمنية مختلفة أثناء سير التفاعل [16,17].

حيث تم تعيين قرينة اليود وفق طريقة (ASTM D 5554 - 95 (2006) كإيلي :

$$\text{iodine value} = \frac{(B - S) \times N \times 12.69}{\text{weight of sample}}$$

B : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستهلك في معايرة الشاهد مقدراً (ml).

S : حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستهلك في معايرة العينة مقدراً (ml).

N : نظامية محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

weight of sample: وزن العينة المستخدمة مقدراً (g).

ثم تعين درجة التحول وفق العلاقة الآتية [18]:

$$p = \frac{n \cdot I^\circ - n \cdot I}{n \cdot I^\circ} \times 100$$

$n \cdot I^\circ$: قرينة اليود للكتلة المتفاعلة في اللحظة t_0 (قبل بدء التفاعل)

$n \cdot I$: قرينة اليود للكتلة المتفاعلة في اللحظة t (أثناء إجراء التفاعل)

كما تمّ تعيين معدل الوزن الجزيئي العددي M_n ومعدل الوزن الجزيئي الوزني M_w وفق العلاقات الآتية [16]:

$$M_n = X_n M_o = \frac{M_o}{(1 - p)}$$

$$X_n = \frac{1}{(1 - p)}$$

X_n : درجة البلمرة

p : درجة التحول كنسبة من الواحد .

M_o : الوزن الجزيئي للمونومر .

$$M_w = X_w M_o$$

$$X_w = \frac{1 + P}{1 - P}$$

وعينت درجة البلمرة وفق العلاقة الآتية [19]:

$$X_n = \frac{M_n}{M_o} = \frac{1}{1 - P}$$

كما تمّ تعيين درجة التبعثر (توزع الوزن الجزيئي) (Molecular Weight Distribution, MWD) وفق العلاقة التالية:

$$MWD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

تتغير قيم دليل التوزع من الواحد بالنسبة للعينات ذات السلاسل البوليميرية متساوية الكتلة الجزيئية وحتى عدة عشرات بالنسبة للعينات ذات السلاسل مختلفة الكتل الجزيئية [20].

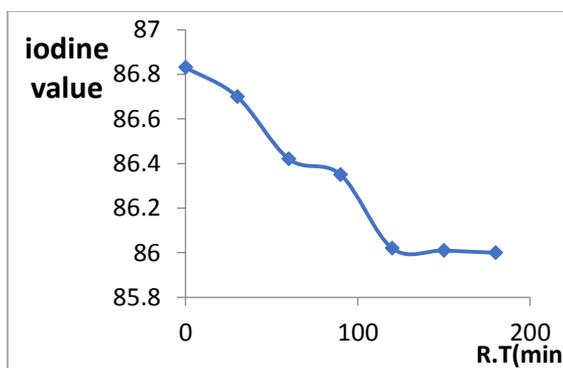
ويوضح الجدول (2) تغيير قرينة اليود و تغيير درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعر للكتلة المتفاعلة خلال زمن تفاعل البلمرة عند درجة حرارة (135°C).

الجدول (2)

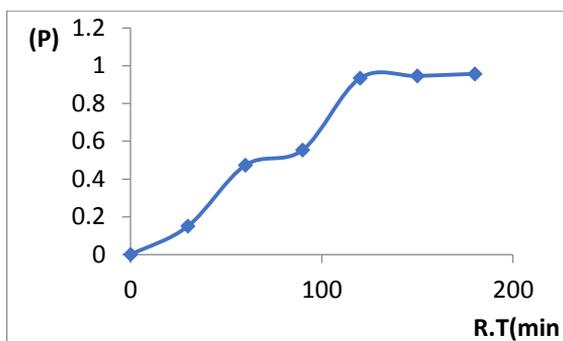
درجة التبعر MWD	معدل الوزن الجزيئي الوزني (Mw)	معدل الوزن الجزيئي العددي (Mn)	درجة البلمرة (Xn)	درجة التحول (P)	قرينة اليود (n . I)	زمن التفاعل (min) R . T(min)	درجة الحرارة °C
1	336.14	336.14	1.0	0.000	86.8309	0	135°C
1.150752785	455.4787	395.8094	1.177513	0.150753	86.7	30	
1.473218635	940.0631	638.1015	1.898321	0.473219	86.42	60	
1.553835098	1170.657	753.3986	2.241324	0.553835	86.35	90	
1.933884136	9832.07	5084.105	15.12496	0.933884	86.02	120	
1.945400773	11976.85	6156.497	18.31528	0.945401	86.01	150	
1.956917411	15268.31	7802.224	23.21123	0.956917	86	180	

نلاحظ من الجدول السابق أنه

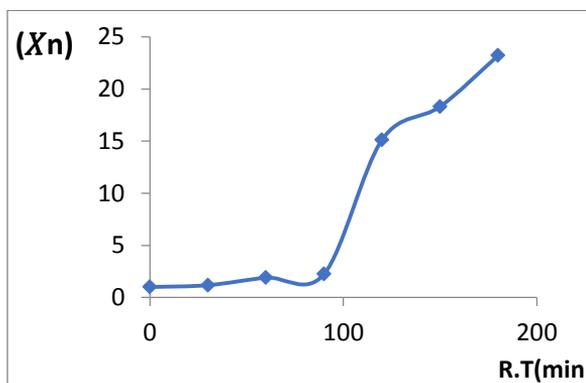
وتوضح المنحنيات الآتية: (1-2-4)، (2-2-4)، (3-2-4)، (4-2-4)، (5-2-4) و (6-2-4) الآتية العلاقة بين قرينة اليود و درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعر مع زمن التفاعل عند درجة حرارة 135°C. تم الوصول إلى درجة بلمرة (23) ومعدل وزن جزيئي (7802) ومعدل وزن جزيئي عددي (15268) ودرجة تبعر (1.9569)، وذلك عند إجراء التفاعل عند درجة حرارة 135°C خلال زمن تفاعل مقداره 180 min .



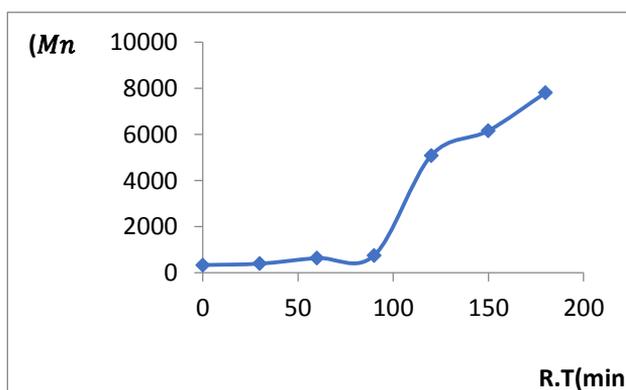
المنحني البياني (1-2-4): العلاقة بين زمن التفاعل وقرينة اليود



المنحني البياني (4-2-2): العلاقة بين زمن التفاعل ودرجة التحول

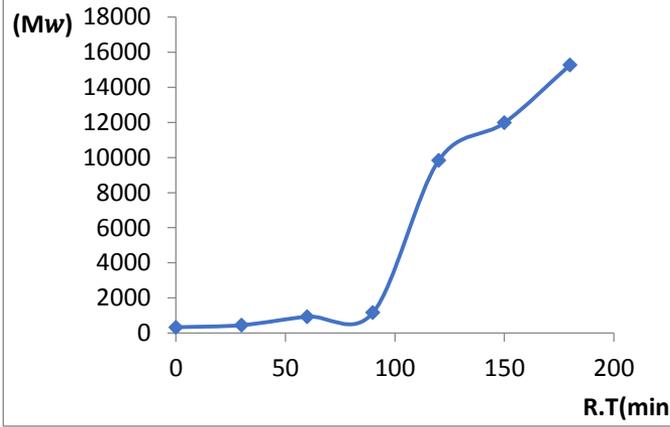


المنحني البياني (4-2-3): العلاقة بين زمن التفاعل ودرجة البلمرة

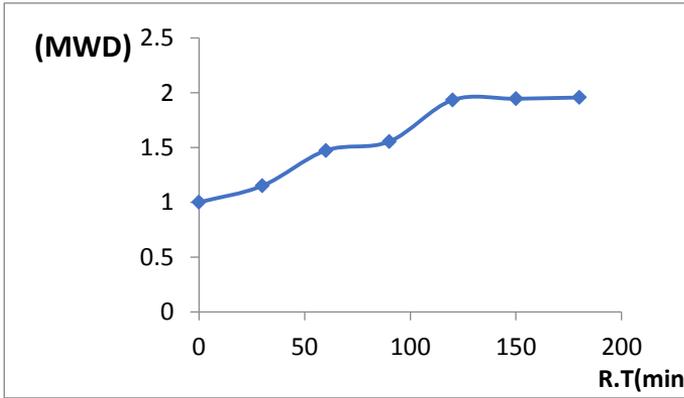


المنحني البياني (4-2-4): العلاقة بين زمن التفاعل ومعدل الوزن الجزيئي العددي

اصطناع وتوصيف بولي[2,2-ثنائي (4-أكريلات فينيل) بروبان]



المنحني البياني(4-2-5): العلاقة بين زمن التفاعل ومعدل الوزن الجزيئي الوزني



المنحني البياني(4-2-6): العلاقة بين زمن التفاعل ودرجة التبعثر

نلاحظ من المنحنيات السابقة: أن قرينة اليود تتناقص بازدياد زمن التفاعل أي ان هناك تناقص في عدد الروابط المزدوجة للمونوميرات، وهذا يؤكد عملية البلمرة. كما تبين المنحنيات ازدياد كل من درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعثر بازدياد زمن التفاعل، ويعود سبب ثبات معدل الوزن الجزيئي العددي ومعدل الوزن الجزيئي الوزني لارتفاع لزوجة الوسط.

4-3- تعيين اللزوجة النسبية للبولي (AABPA) :

تعين كل من اللزوجة المميزة $[\eta]$ والدالة الصناعية $Kwert - Value$ نظراً لأهميتهما في الحالة السائلة للبوليميرات وخاصة في المجالات التطبيقية كالمساقمة والمتانة وسرعة التدفق .

وذلك باستخدام جهاز UBBELOHDE وعلاقة فيكنشر Fikentscher، تحسب $Kwert - Value$ من علاقة فيكنشر بالاعتماد على قيم تجريبية للزوج النسبية η_{rel} ثم بطريقة كمبيوترية تزايداً وتناقصاً بمقدار 0.5 حتى 100 لقيمة $Kwert - Value$ ، وعينت η_{rel} المقابلة لقيمة $Kwert - Value$ للبوليمير.

إن العلاقة بين $Kwert - Value$ واللزوجة المميزة تخضع لسلوكية قانون الاستطاعة Power Law ولا تعتمد هذه العلاقة على التركيز ولا على نوع البوليمير.

تعين اللزوجة النسبية (Relative viscosity) η_{rel} باستخدام جهاز UBBELOHDE Viscometer عند درجة حرارة (30 °C) والكلوروفورم كمحل وفق العلاقات [21]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{solvent}}$$

حيث أن η اللزوجة المطلقة أو التحريكية (Kinematic viscosity)، وباعتبار أن جهاز قياس اللزوجة المستخدم هو نفسه للمحل والمحلول وأن محلول البوليمير المستخدم ممدد حيث التركيز C (0.005 g/ml)، تصبح العلاقة السابقة [22]:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solution}}{t_{solvent}} = \frac{12.7}{12.5} = 1.016$$

$t_{solution}$: زمن مرور المحلول (s).

$t_{solvent}$: زمن مرور المحل (s).

تعين اللزوجة النوعية (Specific viscosity) η_{SP} وفق العلاقة [23]:

$$\eta_{sp} = \frac{t_{solution} - t_{solvent}}{t_{solvent}} = \frac{12.7 - 12.5}{12.5} = 0.016$$

تعين اللزوجة المميزة (Intrinsic viscosity) $[\eta]$ وفق العلاقة [24]:

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_{rel} - 1) + (1.725 \text{ Log} \eta_{rel})}{C} \\ = \frac{0.25(1.016 - 1) + (1.725 \text{ Log} 1.016)}{0.005} \\ = 3.17705$$

تعين قيمة الدالة الصناعية $Kwert - Value$ وفق علاقة فيكنشر Fikentscher [25]:

$$\begin{aligned} \text{Log}\eta_{\text{rel}} &= \left(\frac{75k^2}{1 + 1.5 \times K \times C} + K \right) C = \text{Log}1.016 \\ &= \left(\frac{75k^2}{1 + 1.5 \times K \times 0.5} + K \right) 0.5 \end{aligned}$$

بالحساب نجد أن $K = 0.0084537$

$$C = 0.5 \text{ (g/100ml)}$$

$$\text{Kwert - Value} = 1000 \times K = 8.4$$

تعيين اللزوجة المطلقة η باستخدام باستخدام جهاز UBBELOHDE Viscometer عند درجة حرارة (30 °C) من قانون بوازيبه بعد اصطلاحه بعد الأخذ بعين الاعتبار أن جهاز قياس اللزوجة المستخدم هو نفسه للمحل والمحلول وأن محلول البوليمير المستخدم ممدد وفق العلاقة [26]:

$$\begin{aligned} \frac{t_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solution}}} &= \frac{t_{\text{solvent}}}{\eta_{\text{solvent}}} \\ \frac{12.7}{\eta_{\text{solution}}} &= \frac{16.2}{1} \end{aligned}$$

$$\eta_{\text{solution}} = 0.783 \text{ cp}$$

و يوضح الجدول (3) قيم كل من η_{rel} ، Kwert-Value ، $[\eta]$ ، η_{sp} للعينة

المحضرة من البوليمر (AABPA):

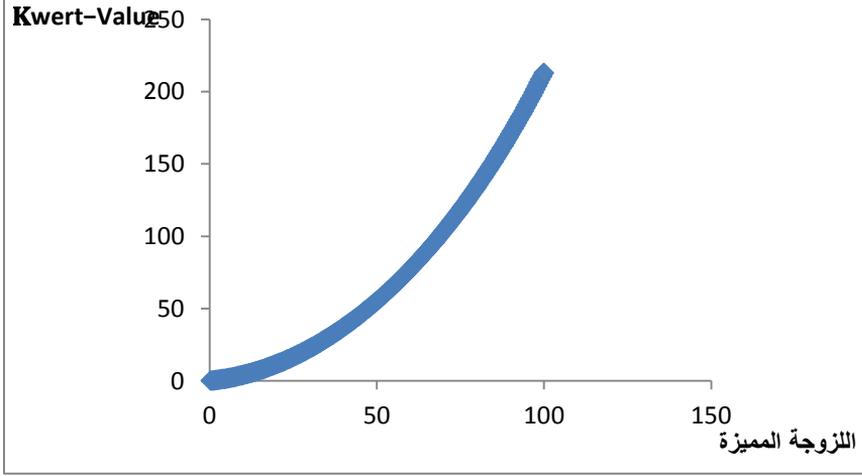
الجدول

محل	محل	K	Kwert-Value	η_{rel}	$[\eta]$ (100ml/g)	η_{sp}	
t1	t1	12.6	0.5	0.0005	1.000597403	0.119353327	0.000597
t2	t2	12.8	1	0.001	1.001238341	0.247344849	0.001238
t3	t3	12.7	1.5	0.0015	1.001922847	0.383969035	0.001923
			2	0.002	1.002650963	0.529220649	0.002651
T	T0	12.5	2.5	0.0025	1.003422734	0.683094747	0.003423
			3	0.003	1.004238211	0.845586675	0.004238
C			3.5	0.0035	1.005097453	1.016692075	0.005097
η_{rel}	1.016		4	0.004	1.00600052	1.196406878	0.006001
η_{sp}	0.016		4.5	0.0045	1.006947483	1.384727309	0.006947
			5	0.005	1.007938415	1.581649887	0.007938
			5.5	0.0055	1.008973395	1.787171421	0.008973
			6	0.006	1.01005251	2.001289015	0.010053
			6.5	0.0065	1.01117585	2.224000067	0.011176
C	0.5		7	0.007	1.012343511	2.455302269	0.012344
			7.5	0.0075	1.013555597	2.695193606	0.013556
			8	0.008	1.014812215	2.94367236	0.014812
			8.5	0.0085	1.016113478	3.200737108	0.016113
			9	0.009	1.017459508	3.466386724	0.01746
			9.5	0.0095	1.018850427	3.740620377	0.01885
			10	0.01	1.020286369	4.023437538	0.020286
			10.5	0.0105	1.021767468	4.314837972	0.021767
			11	0.011	1.023293869	4.614821748	0.023294
			11.5	0.0115	1.024865718	4.923389233	0.024866
			12	0.012	1.026483171	5.240541096	0.026483
			12.5	0.0125	1.028146387	5.566278311	0.028146
			13	0.013	1.029855532	5.900602153	0.029856
			13.5	0.0135	1.031610777	6.243514205	0.031611
			14	0.014	1.033412301	6.595016354	0.033412
			14.5	0.0145	1.035260288	6.955110797	0.03526
			15	0.015	1.037154925	7.323800038	0.037155
			15.5	0.0155	1.03909641	7.701086895	0.039096
			16	0.016	1.041084944	8.086974494	0.041085
			16.5	0.0165	1.043120735	8.48146628	0.043121
			17	0.017	1.045203996	8.884566009	0.045204
			17.5	0.0175	1.047334947	9.296277756	0.047335
			18	0.018	1.049513815	9.716605915	0.049514
			18.5	0.0185	1.051740832	10.1455552	0.051741
			19	0.019	1.054016236	10.58313065	0.054016
			19.5	0.0195	1.056340273	11.02933763	0.05634
			20	0.02	1.058713193	11.48418183	0.058713
			20.5	0.0205	1.061135255	11.94766926	0.061135

وبالمقارنة بين النتائج التجريبية والنتائج الحاسوبية نستطيع تجاوز الخطأ التجريبي للحصول على نتائج أكثر دقة .

ومن الجدير بالذكر أن إن العلاقة بين $Kwert - Value$ واللزوجة المميزة تخضع لسلوكية قانون الاستطاعة Power Law ولا تعتمد هذه العلاقة على التركيز ولا على نوع البوليمر [27].

ويوضح المنحني البياني (3-4) التالي العلاقة بين $Kwert - Value$ واللزوجة المميزة :



المنحني البياني (3-4): العلاقة بين Kwert – Value واللزوجة المميزة

4-4- التوصيف الميكانيكي للبوليمير (AABPA) :

تم إجراء تطبيق للبوليمير المصنع كمعجونة طلاء السيارات بتجهيز عجينة الحديد اللاصقة من خلال تحميل البوليمير الناتج على أكسيد الزنك (نصف قطر الحبيبة 0.1 ميكرون) بنسبة 50% وزناً ومن ثم طلي السطح المعدني الناعم والمصقول بها. يبين الشكل (6) صور سطح الحديد قبل وبعد الطلاء بالمعجونة المحضرة من البوليمير المصنع.



بعد عملية الطلي



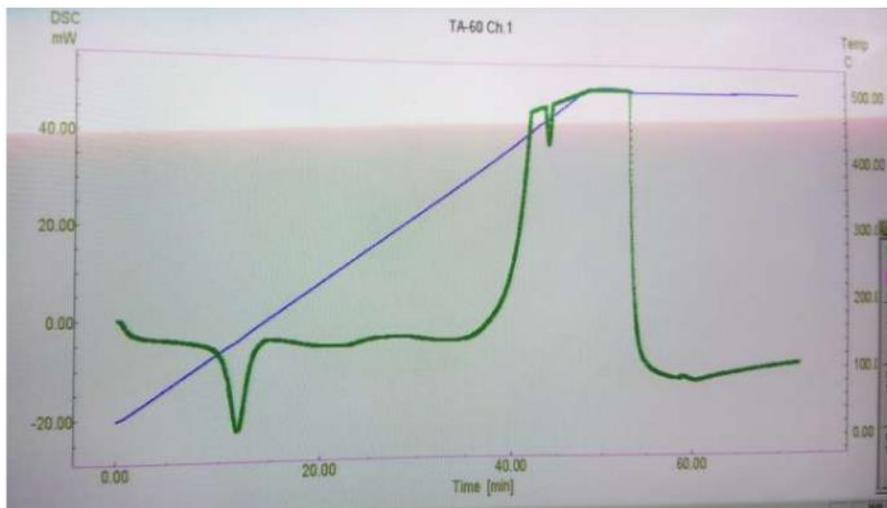
قبل عملية الطلي

الشكل (6): صور سطح الحديد المطلي بالمعجونة المحضرة من البوليمير

يلاحظ من الشكل السابق: أن المعجونة تتميز بقوام ملائم ومتجانس ويمكن استخدامها بالدهان الخاص بالسيارات.

4-5- التوصيف الحراري للبوليمير (AABPA) :

سجل منحنى (DSC) لعينة من البوليمير المحضر، بشروط تضمنت أخذ كتلة من العينة تتراوح ما بين (7-8 mgr) وبسرعة مسح حراري (10°C/min) وضمن مجال حراري [25-500°C] في جو من الهواء، فتم الحصول على المنحنى (4-5) التالي:



المنحنى (4-5): المسح التفاضلي الحراري للبوليمير AABPA

يبين المنحنى السابق أن :

- مرحلة الانتقال الزجاجي تمت وفق مجال تدفق حراري mW [0, -5] ومجال حراري $^{\circ}C$ [25,122] وذلك خلال فترة زمنية [0, 8 min] .
- ومرحلة التبلور حدثت وفق مجال تدفق حراري mW [-5, -21] ومجال حراري $^{\circ}C$ [122, 20] وذلك خلال فترة زمنية [8, 14] min .
- مرحلة الانصهار تمت وفق مجال تدفق حراري mW [-21, 47] ومجال حراري $^{\circ}C$ [20, 500] وذلك خلال فترة زمنية [14, 53] min .
- مرحلة الأكسدة تمت وفق مجال تدفق حراري mW [47, -10] ومجال حراري $^{\circ}C$ [500, 100] وذلك خلال فترة زمنية [53, 57] min .
- مرحلة التكسير تمت وفق مجال تدفق حراري mW [-10, -6] ومجال حراري $^{\circ}C$ [100, 104] وذلك خلال فترة زمنية [57, 72] min .

من خلال ماسبق نستنتج أن البوليمير يتمتع بثباتية حرارية عالية من خلال ملاحظة درجات حرارة بداية التفكك.

5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم اصطناع مونومير ثنائي الفينول A مخبرياً انطلاقاً من الفينول والأسيتون بوجود حفاز حمضي الأمبرلست (15)، تم اصطناع مونومير أكريلات ثنائي فينول انطلاقاً من ثنائي الفينول A وحمض الأكريليك ومن ثم بلمرته والحصول على بوليمير AABPA واثبات بنيتها بالرنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الأشعة تحت الحمراء.
- واقترح آية مناسبة لشرح اصطناع كل من مونومير أكريلات ثنائي فينول والبوليمير AABPA.
- تم حساب معدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة البلمرة عن طريق تعيين قرينة اليود عند فترات زمنية مختلفة أثناء سير التفاعل، حيث وجد أن قرينة اليود تتناقص بازدياد زمن التفاعل، بينما تزداد كل من درجة التحول ودرجة البلمرة ومعدل الوزن الجزيئي العددي والوزني ودرجة التبعثر.
- تم إجراء تطبيق للبوليمير المصنع كمعجونة لطلاء السيارات، فتبين أنها تتميز بقوام ملائم ومتجانس ويمكن استخدامها بالدهان الخاص بالسيارات.
- سجل منحنى (DSC) لعينة من البوليمير المحضر، وحددت قيم درجات الانتقال الزجاجي والتبلور والانصهار و الأكسدة و التكسير، فتبين أن البوليمير يتمتع بثباتية عالية.
- نقترح التوسع بدراسة الخصائص الميكانيكية للبوليمر الناتج، كطبقات متينة وصلبة مقاومة للاحتكاك الميكانيكي.
- كما نقترح دراسة امكانية تشكيل مواد مركبة مع الأنواع المختلفة من المواد المألثة والألياف لاستخدامها كمواد لاصقة ومألثة ومقاومة للتحلل المائي والمواد الكيميائية.

6-المراجع:

- [1]. Jerabek K. ., Odnoha J., Setinek K.,(1988), Kinetics of the Synthesis of Bisphenol A, Applied Catalysis, V. 37 ,P. 129-138.
- [2]. Zhe W., Huiyu L., Sijin L.,(2016), Low-Dose Bisphenol A Exposure: A Seemingly Instigating Carcinogenic Effect on Breast Cancer, Advanced. Science, DOI: 10.1002/advs.201600248,P.1-14.
- [3]. Bao-He W., Jin-Shi D., Shuang CH., Li-Li W., Jing Z.,(2014), ZnCl₂-modified ion exchange resin as an efficient catalyst for the bisphenol-A production, Chinese Chemical Letters, N.3037, P.1-5.
- [4]. Jing G., Ming-Hui Z., Kyung-Tae Sh., Ying-Jie N., Yong- Dae A., Nam-Hyung K., Xiang-Shun C.,(2017), The possible molecular mechanisms of bisphenol A action on porcine early, scientific reports, N. 8632, P.23-52.
- [5]. Mariya B.,Galena A., Albert K.,(2019), BIODEGRADATION OF BISPENOL A DURING SUBMERGED CULTIVATION OF TRAMETES VERSICOLOR, Journal of microbiology, V.9,N.2, P.204-207.
- [6]. Goyala M., . Nagahataa R., Sugiyama J., Asai M., Ueda M., Takeuchi K.,(2000), Pd catalyzed polycarbonate synthesis from bisphenol A and CO: control of polymer chain—end structure, Polymer Communication,V. 41, P. 2289–2293.
- [7]. Sabrina C., Concetto P., Giorgio M.,(2002), Mechanisms of Thermal Oxidation of Poly(bisphenol A carbonate), Macromolecules , V. 35, P. 4297-4305.
- [8]. Braun D., Ziser T.,(1994), Synthesis of poly[(2,4-dichloro-6-ethoxy-s-triazine)-alt-(bisphenol A)], Die Angewandte Makromolekulare Chemie, V. 219., N.3774., P.27-42.
- [9]. Siebourg W., Schmid H., Rateike F.M., Anders S., Grigo U., . Ldwer H., (1990), Sci, V.30, P.1133.
- [10]. Wimberger-Friedl, R.,(1990), Polym. Eng. Sci., V.30, P.813.
- [11]. Emmelius M., Pawlowski G., Vollmann H.W., (1989), Angew. Chem., V.101, P. 1475 .
- [12]. Jones R.S., Kuder J. E., (1988), Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), V.29, N.2, P. 195.
- [13]. Werumeus Buning G.H., Gijsen, R. M. R., (1988), Poiyrn. Prepr. (Am. Chem. Soc, Div. Polym.Chem.), V. 29, N. 2, P. 211 .

- [14]. Peter R., Thomas H., Helmut K., Hartwig H., (1993), Synthesis of poly(bispheno1-A carbonate)-graft-polystyrene via the macromonomer technique, Makromol. Chem, V.194, P. 1627-1638.
- [15]. Berlin A.A. ; Kefeli . T. Ya. , Korolev G.V. , Poly ether acrylate ,Publisher "Nauk" ,1967.
- [16]. Salim , T, Still, M, Nyholm , p, Narhi, K and Paatero, Salim , T, Still, M, Nyholm , p, Narhi, K and Paatero, E, 1994- Kinetics of melt polymerization of maleic and phthalic acids with propylene glycol . Chem . Eng. Sci , 49,5053- 5070.
- [17]. Whorlow, R. W, (1979) Rheological Technic , John Wiley and Sons.
- [18]. Malroptseva , A,(1972) Laboratory practice in chemistry and Technology of macromolecular compound, Khemya , Mosco.
- [19]. Parker, E, 1966- Unsaturated Polyester . Eng. Chem. J, 58: 53- 58, Ind.
- [20]. Gnanou Y, Fontanille M. Organic and physical chemistry of polymers. John Wiley & Sons; 2008 Mar 3.
- [21]. Ebewele RO. (2000). Polymer science and technology. CRC Press LLC Publication, Florida.
- [22]. Crawford RJ. (1998). Plastic engineering, Third Edition. Elsevier, London.
- [23]. Teraoka I. (2002). Polymer solution. Wiley inter science, New York.
- [24]. Bower, D. (2002). An introduction to polymer physics, Cambridge press, Cambridge.
- [25]. Miles DC, Bristion JH. (1968). Polymers technology. George Newnes Ltd.London.
- [26]. Gooch, Jan W. (2010). Encyclopedia (2nd). Berlin dictionary of polymers Springer. ISBN 978-1-4419-6246-1.
- [27]. Al-Ahmad, T., Al-Deri, F.,(2012), Intrinsic viscosity $[\eta]$, Kwert-Value and viscosity average molecular relationship for some polymers, Damascus University Journal for BASIC SCIENCES, V. 28, N.2,P.1-19.

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في محافظة حمص

*وفاء مصطفى الرحال، **د. جورج غندور، ***د. محمد بكداش

الملخص:

نظراً لأهمية العسل كمادة غذائية وفوائده الصحية ودخوله في العديد من الصناعات الطبية والتجميلية، تم دراسة سبع عينات عسل من محافظة حمص جمعت من مصادر زهرية مختلفة هي شوك الدردار (*Centaurea psendosinaica*)، واليانسون (*Pimpinella anisum*)، والكزبرة (*Coriandrum sativum*)، وحب البركة (*Nigella Sativa*)، والشوكيات (*Silbum marinuma*)، والكينا (*Eucalyptus globulus*)، وعينة مختلطة من القبار (*Capparis spinosa*) والحيجان (*Euphorbia helioscopia*). وذلك بهدف تحديد جودتها من خلال تقدير فعالية أنزيم الدياستاز ودراسة تأثير شروط الحفظ في نشاط الأنزيم عند درجتي الحرارة (25 م° -4 م°)، وتأثير درجات الحرارة المرتفعة (85 م° 65 م°) في نشاط أنزيم الدياستاز، بالإضافة إلى دراسة العديد الخصائص الكيميائية والفيزيائية مثل تحديد كمية السكريات الكلية والسكريات المرجعة وكمية المواد غير الذوابة والحموضة الكلية والناقلية والرطوبة واللون. بينت النتائج تباين محتوى عينات العسل من أنزيم الدياستاز، حيث وجد أن عسل الشوكيات هو الأفضل فقد بلغت فعالية الأنزيم (21.43) وحدة دولية، في حين بلغت القيم (15.15; 11.49; 15.63; 10.71; 19.87; 14.29) وحدة دولية لعينات العسل (شوك الدردار واليانسون والكزبرة وحب البركة والكينا والمختلطة) على التوالي وذلك تبعاً لنوع المصدر الزهري، وتناقصت فعالية أنزيم الدياستاز بشكل كبير لجميع عينات العسل مع الزمن وارتفاع درجات الحرارة. أظهرت نتائج الاختبارات الكيميائية أن كمية السكريات الكلية (72.22; 77.07; 75.12; 76.47; 76.51; 79.60; 76.79%) وقيم الحموضة الكلية (20.68; 26.10; 20.80; 16.84; 15.83; 25.58) وقيم الكينا (21.64 ميلي مكافئ/كغ)، وتراوح قيم الناقلية (0.30; 0.42; 0.34; 0.31; 0.32; 0.33) و (0.30 ms) لعينات العسل (شوك الدردار واليانسون والكزبرة وحب البركة والشوكيات والكينا والمختلطة)، وقد توافقت معظم النتائج الدراسة مطابقتها للمواصفات القياسية السورية المعتمدة لتحديد جودة العسل. **الكلمات المفتاحية:** جودة العسل، أنزيم الدياستاز.

Study of the Chemical and Physical Composition and Diastase Enzyme Activity in Some Types of Honey Produced in Homs Governorate

*Wafaa Mustafa AL-Rahal; **Dr. George Ghandour,
**Dr. Mouhammed Bekdash

Abstract

Due to the importance of honey as a food substance and its health benefits and its entry into many medical and cosmetic industries, seven samples of honey from Homs Governorate were studied, collected from different floral sources: (*Centaurea psendosinaica*; *Pimpinella Anisum*; *Coriandrum Sativum*; *Nigella Sativa*; *Silbum marinuma*; and a mixed specimen of *Eucalyptus globulus*; and a mixed specimen of *Capparis spinosa*; *Euphorbia Fulgens*) With the aim of determining its quality. Through estimating the activity of the diastase enzyme and studying the effect of preservation conditions on the enzyme activity at two temperatures (25 ; -4)°C, and the effect of high temperatures (65; 85) on enzyme activity Diastase, in addition to studying many chemical and physical properties such as determining the amount of total sugars and reflux sugars, the amount of insoluble substances, the total acidity and conductivity, moisture and color. The results showed the variation in the content of honey samples from the diastase enzyme, as it was found that *Carduoideae* honey is the best, as the enzyme activity reached (21.43) international units, while the values were (11.49; 15.15; 15.63; 10.71; 19.87; 14.29) international units for honey samples (*Ulmus glabr*; *Pimpinella anisum*; *Coriandrum Sativum*; *Nigella Sativa*; (*Eucalyptus*; *Mixed sample*)), respectively, according to the type of syphilis source, and the activity of the diastase enzyme significantly decreased for all honey samples with and with higher temperatures. The results of the chemical tests showed the amount of total sugars (72.22; 77.07; 75.12; 76.47; 76.51; 76,79; 79.60%) and the total acidity values (20.68; 26.10; 20.80; 16.84; 15.83; 25.58; 21.64 m Eq / kg), and the conductivity values ranged (0.30; 0.42; 0.34; 0.31; 0.32; 0.33; 0.30 ms) for honey samples (*Ulmus glabr*; *Pimpinella Anisum*; *Coriandrum Sativum*; *Nigella Sativa*; *Carduoideae*; *Eucalyptus*; *Mixed sample*), The results of the study showed

that they conform to the approved Syrian standard specifications to determine the quality of honey.

key words: Honey Quality, Diastase Enzyme

***Master. Degree in biological, **Biological Department, Faculty of Sciences, Al Baath University**

يُعدّ العسل مادة غذائية ذات طبيعة سكرية واسعة الانتشار، إذ يقوم نحل العسل *Apis Mellifera* بتصنيعها من رحيق الأزهار، أو الإفرازات الأجزاء الحية من بعض النباتات أو المستخلصات النباتية وتضيف إليه الإفرازات اللعابية المحتوية على أنزيمات لتحويله لمنتج نهائي، بعد وضعه في العيون السداسية ليتم انضاجه بشكل تام، فعسل النحل يختلف في صفاته الطبيعية من لون ورائحة ونكهة وكثافة ودرجة رطوبة وقابلية للتبلور، وكذلك يختلف في تركيبه الكيميائي باختلاف نوع الرحيق وحبوب الطلع ونوع النحلة العاملة ووقت الجمع، ونوع التربة التي تنمو فيها أزهار النباتات.[1]، كما يتسم العسل بالعديد من الفوائد الصحية، ويعتبر مصدر جيد للطاقة وفي معالجة فقر الدم وتقليل من الاضطرابات الكلوية، كما ويدخل في تركيب العديد من المواد التجميلية [2].

وحديثاً اقترح بعض الباحثين استخدام العسل الطبيعي لعلاج السعال الحاد الناجم عن عدوة الجهاز التنفسي العلوي COVID 19 الذي يعد حالياً مرض العصر [3]. ومن أهم المواد التي تدخل في تركيبه السكريات، والعديد من العناصر المعدنية كالبيوتاسيوم والصوديوم والكالسيوم وكميات منخفضة من الرصاص والحديد والزنك والمنغنيز، كما يحتوي العسل على العديد من الفيتامينات مثل مجموعة فيتامين B مثل: B₁; B₂; B₃; B₅; B₆; B₉ وفيتامين C; E ويعتبر فيتامين C الأكثر تميزاً في العسل لخصائصه المضادة للأكسدة وقيمه الغذائية والصحية والعلاجية العالية لجسم الإنسان [4]. إضافةً إلى احتواء العسل على كمية ضئيلة من الدهون والبروتينات التي تزيد من قيمته الغذائية، وبعض الأنزيمات. [5].

فالعسل الطبيعي يمتاز بنظام أنزيمي فريد من نوعه، إذ يحتوي على عدد هائل من أنزيمات الأكسدة والارجاع مثل الكاتالاز والأوكسيداز وأنزيمات الربط المعروفة بالليغاز والأنزيمات النازعة المعروفة باللياز وأنزيمات التحليل المائي: أنزيم الدياستاز، الفوسفاتاز، المالتاز، السكراز [6]. تشير بعض الدراسات إلى أن مصدر هذه الأنزيمات بعضها جاء من رحيق الأزهار الذي جمعه عاملات النحل وأنزيمات أخرى تأتي من حبوب الطلع، والتي تصاحب العسل وتشكل مكون طبيعى فيه وثمة أنزيمات جاءت من الإفرازات

الغذية لعاملات النحل نفسها، حيث يحتوي العسل على العديد من الأنزيمات الضرورية للجسم والتي لها دور أساسي في إتمام العمليات الحيوية، وقد ذهب أكثر الباحثين إلى القدرة السحرية في الكفاءة العلاجية لعسل النحل إلى هذه المجموعة من الأنزيمات. [7] من أهم هذه الأنزيمات: أنزيم الدياستاز (α -and β -amylase) الموجود أيضاً في لعاب الإنسان، ووظيفته هي هضم النشاء، واكتشفه في العسل العالم أرزينغر عام 1910م، حيث اقترح فعالية الأنزيم في العسل كدلالة على جودته، ويعبر عنه بوحدات Gothe's: وهي عبارة عن عدد مليلترات من محلول النشاء 1% المحللة من قبل 1 غ عسل في الساعة في الدرجة 40 م° [8]، وثمة أنواع من العسل تكون قيم نشاط أنزيم الدياستاز فيها عالية يرجع ذلك الاختلاف إلى مخزون الرحيق الكمي، والعمر، والجنس وتغذية النحل بالإضافة إلى الحالة الفيزيولوجية لعاملات النحل والظروف الجغرافية والنباتية. [9]

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من خلال تحديد بعض المؤشرات البيولوجية والكيميائية لتقييم جودة بعض أنواع العسل السوري المنتج في محافظة حمص. لذا هدف البحث إلى تحديد نشاط أنزيم الدياستاز وتعيين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعينات العسل المدروسة (كمية السكريات الكلية والسكريات المرجعة وكمية المواد غير الذوابة والحموضة الكلية والناقلية والرطوبة واللون) والتأكيد من مطابقتها للمواصفات القياسية السورية.

مواد وطرائق البحث:

1. عينات العسل المدروسة:

اختيرت سبعة عينات من العسل الطبيعي المنتج من مناحل خاصة، اعتمدت في تغذيتها على مصادر زهرية ونباتات متنوعة في محافظة حمص، حيث جُمعت في الموسم لعام 2020م، وتم الحصول عليها من مربى النحل بشكل مباشر، وقد تم التأكد من هوية أنواع العسل المدروسة من خلال إجراء دراسة مجهرية لغبار الطلع الموجودة في كل عينة من عينات العسل ومن ثم مطابقتها مرجعياً، فكان لدينا الأنواع السبعة الموضحة في الجدول (1).

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في محافظة حمص

الجدول (1) أنواع عينات العسل المدروسة

العينة	نوع العسل	مكان قطاف عينات العسل
1	شوك الدردار	منطقة الحولة
2	اليانسون	منطقة السعن الأسود
3	الكزبرة	منطقة السعن الأسود
4	حبة البركة	منطقة تلبيسة
5	الشوكيات	منطقة تلبيسة
6	الكينا	حمص - غرب المصفاة 10 كم
7	عسل مختلط (القبار والجيجان)	منطقة المخرم

المؤشرات المدروسة:

1. دراسة الفعالية الأنزيمية: اشتملت على تحديد قيمة العدد الدياستازي من خلال:

1.1. تعيين قيمة الأزرق لمحلول النشاء:

وضع في أنبوب اختبار 5 مل من محلول النشاء (1%)، ووضع في أنبوب اختبار ثان 10 مل من الماء المقطر، سخن الأنبوبان ضمن حمام مائي إلى الدرجة 40 م° لمدة 15 دقيقة مزجت محتويات الأنبوبين بشكل جيد. أضيف إلى مجموعة من الأريلينات حجم ثابت وقدره 10 مل من محلول اليود II، وحددت كمية الماء المقطر ليتم الحصول على قيمة امتصاصية 0.760 والتي تعتمد كقيمة مرجعية لقياس فعالية أنزيم الدياستاز على جهاز الامتصاص الجزيئي عند طول موجة 660 نانومتر. [10]

1.2. تحديد قيمة العدد الدياستازي:

⊗ تحضير محلول العسل:

أخذ 20 غ من كل عينة من عينات العسل المدروسة، ووضعت في دوارق حجمية سعة 100 مل، وأضيف لكل منها 40 مل من الماء المقطر و 6 مل محلول كلوريد الصوديوم (2.9%) و 10 مل من المحلول الموقى الخلاتي pH:5.3، مزج المحلول بشكل جيد، أكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر. أخذ 10 مل من محلول العينة إلى أنبوب

اختبار ووضع في أنبوب اختبار ثان من 5 مل محلول النشاء.
سخن الأنبوبيان ضمن حمام مائي إلى الدرجة 40 م° لمدة 15 دقيقة. ثم مزجت محتويات الأنبوبيين بشكل جيد (لحظة بدء القياس). أخذنا 1 مل من محلول المزيج السابق وأضيف إلى أرلينة تحتوي 10 مل من محلول اليود II وحجم ثابت من الماء المقطر والمحدد في الفقرة (1.2).

قيست قيم الامتصاصية على جهاز الامتصاص الجزيئي عند طول موجة 660 نانومتر مقابل المحلول المقارن (الماء المقطر)، بفواصل زمني 5 دقيقة كل مرة بنفس الكمية حتى الوصول لقيمة الامتصاصية 0.235. رسمت العلاقة ما بين قيم الامتصاصية بدلالة الزمن، ومن خلال الرسم البياني حسب قيمة الزمن المقابل للامتصاصية 0.235. حسبت قيمة العدد الدياستازي من خلال العلاقة: $DN=300/t$.

حيث t الزمن اللازم مقدراً بالدقائق للوصول لقيمة الامتصاصية 0.235.

1.3. دراسة تأثير درجات الحرارة في نشاط الأنزيم:

درس تأثير درجة الحرارة في نشاط أنزيم الدياستاز للعينات المدروسة بعد 20 يوم من تاريخ القطاف، في درجات حرارة مختلفة (25; 65; 85) م° لمدة ثلاث ساعات، وقيست فعالية أنزيم الدياستاز.

1.4. دراسة تأثير شروط الحفظ والتخزين في نشاط أنزيم الدياستاز:

درس تأثير شروط الحفظ والتخزين في نشاط أنزيم الدياستاز من خلال تقسيم العينات إلى مجموعتين: حفظت المجموعة الأولى في درجة حرارة المخبر والمجموعة الثانية حفظت العينات في البراد عند درجة حرارة (4- م°)، خلال فترات زمنية (52; 120; 163) يوم.

2. دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

2.1. تعيين الناقلية الكهربائية لعينات العسل:

حُدِّدت قيم الناقلية الكهربائية لعينات العسل المدروسة، بإذابة 1 غ من كل عينة في دورق حجمي سعة 10 مل من الماء المقطر، مزجت العينات بشكل جيد، أكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر، وضعت المحاليل في أنابيب اختبار، قيست قيم الناقلية الكهربائية باستخدام جهاز الناقلية لعينات العسل في درجة حرارة المخبر (25 م°). [11]

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في
محافظة حمص

2.2. تعيين الحموضة الكلية لعينات العسل:

عينت الحموضة الكلية في عينات العسل بإذابة 1 غ من كل نوع من العسل بـ 7.5 مل من الماء المقطر، أضيف للمحلول نقطيين من مشعر الفينول فتالئين، أجريت المعايرة باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو التركيز (0.01N). حتى انقلاب اللون إلى اللون الوردي. حسبت قيم الحموضة الكلية مقدرة بـ (ميلي مكافئ/كغ) بتطبيق المعادلة الأتية:

$$1000 \times \frac{(N \times V)_{NaOH}}{a} = \text{الحموضة الكلية}$$

حيث: N نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم، V: حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المعايير به، a وزن عينة العسل مقدرة بالغرام. [12]

2.3. تحديد كمية المواد غير الذوابة (الشوائب) لعينات العسل.

حددت النسبة المئوية للمواد غير الذوابة (الشوائب) لعينات العسل المدروسة، بإذابة 1 غ من كل عينة بـ 10 مل من الماء المقطر، مزجت العينات بشكل جيد باستخدام جهاز الأمواج فوق الصوتية، رشحت المحاليل الناتجة، وغسلت ورقة الترشيح (المجففة مسبقاً عند الدرجة 100 م° حتى ثبات الوزن) عدة مرات بالماء المقطر الساخن، جففت ورقة الترشيح لمدة ساعتين عند الدرجة 100 م°. ووزنت ورقة الترشيح عند ثبات الوزن. أُخذ الفرق ما بين القيمتين وحسبت النسبة المئوية لكمية المواد غير الذوابة. [13]

2.4. تحديد الرطوبة لعينات العسل:

حددت قيم الرطوبة لعينات العسل المدروسة باستخدام جهاز قرينة الانكسار بعد ضبط درجة الحرارة للعينات بواسطة الجهاز على درجة حرارة 20 م°، أخذت قطرة صغيرة من العسل على المشور، قيست قيم قرينة الانكسار للعينات المدروسة، عينت قيم للرطوبة % بالاستعانة بالجدول الموافقة للمواصفات القياسية للعسل، والتي تربط بين قيم قرينة الانكسار والرطوبة%. [14]

2.5. تحديد اللون لعينات العسل:

أجريت عملية القياس الطيفي لعينات العسل المدروسة باستخدام جهاز الامتصاص الطيفي الجزيئي، طبقت علاقة التحويل pfund الأتية عند طول الموجة 560 نانو متر.

$$\text{mm pfund} = -38.70 + 371.39 \times \text{Abs}$$

2.6. تحديد السكريات:

حضرت المحاليل الرئيسية بأخذ 2.5 غ من كل عينة من عينات العسل المدروسة، ووضعت في دوارق حجمية سعة 25 مل، حلت العينة بشكل جيد، أكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر. فتم الحصول على محلول العسل تركيزه (10%) تقريباً. استخدمت هذه المحاليل لاحقاً من أجل تحديد كمية السكريات الكلية والمرجعة. [16]

2.6.1. تحديد السكريات المرجعة:

أخذ وبدقة من كل منها حجم 4 مل ونقل إلى دورق حجمي سعة 20 مل، أكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر. ليستخدم محلول العسل لاحقاً في عملية المعايرة.

1. أخذ وبدقة حجم ثابت 10 مل من محلول فري سيانيد البوتاسيوم ذو التركيز (3.3%) في مجموعة من أرلينات المعايرة، وأضيف لها 5 مل من هيدروكسيد الصوديوم (10%). سخن المزيج حتى الغليان، وأضيف نقطيين من مشعر أزرق الميثيلين (1%).
2. تمت معايرة المزيج السابق بمحلول العسل المحضر حتى زوال اللون. حسبت قيمة النسبة المئوية للسكر المرجع وفق العلاقة الآتية:

$$\frac{3.3 \times n \times V_K}{a \times V_x} = \% \text{ السكر المرجع}$$

حيث n عدد مرات التمديد لمحلول العسل مرة 5 $= \frac{20}{4}$ ، n حجم الدورق 25. V_k : حجم الدورق و V_x : حجم محلول العسل المستهلك أثناء المعايرة. a : وزن عينة العسل. [16]

2.6.2. تحديد السكريات الكلية:

1. يعين في البداية السكر المرجع.
2. انطلاقاً من المحاليل السابقة المحضرة في الفقرة (3.6)، أخذ حجم وبدقة 2.5 مل من كل منها ونقل إلى دورق حجمي سعة 50 مل، أضيف له 20 مل من الماء المقطر و 25 مل من حمض كلور الماء ذو التركيز (1N).
3. وضع الدورق الحجمي في حمام مائي مسخن مسبقاً للدرجة 71 م°، بحيث ترتفع درجة الحرارة ضمن الدورق إلى الدرجة 67 م° خلال دقيقتين ونصف تماماً كحد أقصى، حيث يحرك الدورق ضمن الحمام المائي باستمرار للوصول لدرجة الحرارة المطلوبة خلال الفترة المحددة.

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في
محافظة حمص

4. تم المحافظة على درجة الحرارة السابقة لمدة 5 دقائق، بترك الدورق ضمن الحمام المائي.
5. برد الدورق الحجمي باستخدام تيار ماء بارد إلى الدرجة 20 م° خلال دقيقتين ونصف.
6. عدلت قيمة pH للمحلول السابق حتى القيمة 7 باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو التركيز (1N)، أكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر.
7. أخذ وبدقة حجم ثابت و10 مل من محلول فري سيانيد البوتاسيوم ذو التركيز (3.3%) في أربينة المعايرة، أضيف لها 5 مل من هيدروكسيد الصوديوم (10%).
8. سخن المزيج حتى الغليان، أضيف نقطتين من مشعر أزرق الميثيلين (1%).
9. تمت معايرة المزيج السابق بمحلول العسل المحضر حتى زوال اللون.
10. حسبت قيمة النسبة المئوية للسكر الكلي (السكر المرجع + السكر المحول الناتج عن عملية الحلمة). وفق العلاقة الآتية:

$$\frac{3.3 \times n \times V_K}{a \times V_x} = \% \text{ السكر الكلي}$$

حيث n عدد مرات التمديد لمحلول العسل مرة 20 = $\frac{50}{2.5}$ ، حجم الدورق 25 مل.

V_K : حجم الدورق و V_x : حجم العسل المستهلك أثناء المعايرة. a : وزن عينة العسل.

$$11. \text{ عينت كمية السكر } C \text{ وفق العلاقة الآتية: } C = (X - Y) \times 0.95$$

حيث: C كمية السكر، X: كمية السكريات الكلية المحددة بعد عملية التحويل Y: كمية السكر المرجع قبل عملية التحويل. [16]

النتائج والمناقشة

1. الفعالية الأنزيمية:

1.1. تحديد العدد الدياستازي الابتدائي لعينات العسل المدروسة:

حدد العدد الدياستازي بعد 20 يوم من تاريخ القطاف وذلك للعينات المدروسة عند درجة حرارة المخبر (25 م°)، والنتائج مبينة في الجدول (2).

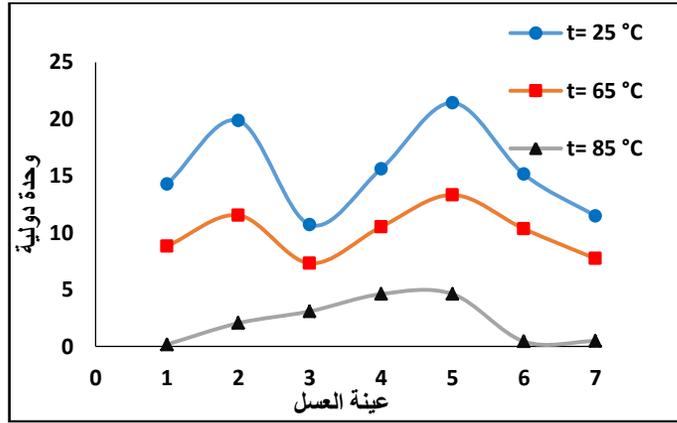
الجدول (2) قيم العدد الدياستازي الابتدائي لعينات العسل المدروسة بعد 20 يوم من تاريخ القطاف

نوع العسل						
شوك الدرदार	اليانسون	الكزيرة	حبة البركة	الشوكيات	الكينا	المختلطة
14.29	19.87	10.71	15.63	21.43	15.15	11.49
المواصفة القياسية السورية: ألا تقل فعالية لإنزيم الدياستاز عن (8 وحدة دولية) لجميع الأصناف باستثناء الحمضيات (لا تقل عن 4 وحدة دولية)						

من الجدول (2) تبين النتائج اختلاف قيم نشاط أنزيم الدياستاز بين عينات العسل المدروسة، حيث تمتع عسل الشوكيات واليانسون بقيم عالية نسبياً بلغت (19.87; 21.43) وحدة دولية على التوالي، مقارنة بباقي العينات، وكانت قيم العدد الدياستازي للعينات المدروسة أعلى بكثير من القيم التي أجريت في الدراسة التي قام بها العالم Borges وزملائه والتي تراوحت ما بين (8.6-15 وحدة دولية) [17]. وهذا يدل على النشاط الكبير لهذا الأنزيم في عسل النحل السوري. يرجع ذلك الاختلاف إلى مخزون الرحيق الكمي، والعمر، والجنس وتغذية النحل بالإضافة إلى الحالة الفيزيولوجية لعاملات النحل والظروف الجغرافية والنباتية، وكانت جميع القيم محققة للمواصفات القياسية السورية المحددة والتي نصت ألا تقل قيمة العدد الدياستازي عن 8 وحدة دولية، مما يعني الجودة العالية والممتازة للعينات المدروسة ويثبت أن عينات العسل طبيعية وغير ومغشوشة. [18].

1.2. دراسة تأثير درجة الحرارة في نشاط أنزيم الدياستاز بعد (20 يوم) من تاريخ القطف:

قيست فعالية أنزيم الدياستاز في درجات حرارة مختلفة ضمن القيم (25; 65; 85) °م لمدة ثلاث ساعات، والنتائج موضحة في الشكل (1).

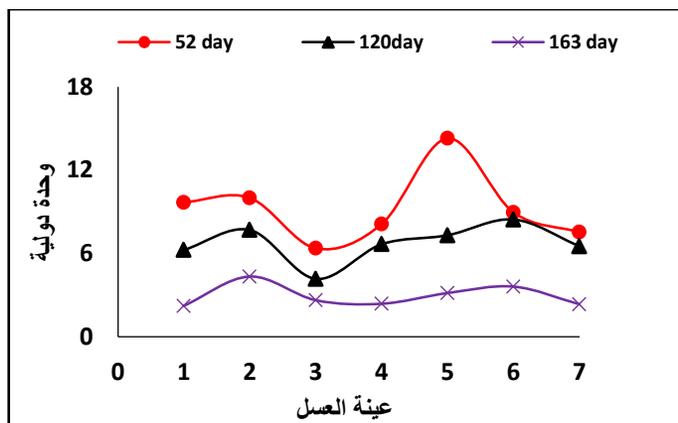


الشكل (1) تأثير درجات الحرارة في قيم العدد الدياستازي لعينات العسل المدروسة.

تبين نتائج الدراسة أن زيادة درجة الحرارة تقلل بشكل كبير من فعالية نشاط أنزيم الدياستاز، حيث أن تسخين العسل على درجة 65 °م أدى إلى انخفاض فعالية أنزيم الدياستاز حيث بلغت القيم (8.82; 11.54; 7.32; 10.53; 13.33; 10.35; 7.73) وحدة دولية على التوالي لعينات العسل (شوك الدردار واليانسون والكزبرة وحب البركة والشوكيات والكيما والمختلطة). بينما فقدت عينات العسل فعاليتها الأنزيمية بشكل كامل تقريباً عند التسخين لدرجة الحرارة 85 °م (2.05; 3.09; 4.61; 4.62; 0.44; 0.48) وحدة دولية على التوالي لعينات العسل (شوك الدردار واليانسون والكزبرة وحب البركة والشوكيات والكيما والمختلطة). وهذا يتوافق مع دراسة قام بها العالم Tosi وزملائه أثبتوا من خلالها فقدان العسل لنشاطه الأنزيمي لدى تعرضه لدرجات حرارة تتراوح من الدرجة (60 °م; 100 °م) حيث انخفضت قيمة العدد الدياستازي حتى القيمة صفر في عينات العسل بعد تسخينه مدة عشرين دقيقة عند الدرجة 100 °م [19].

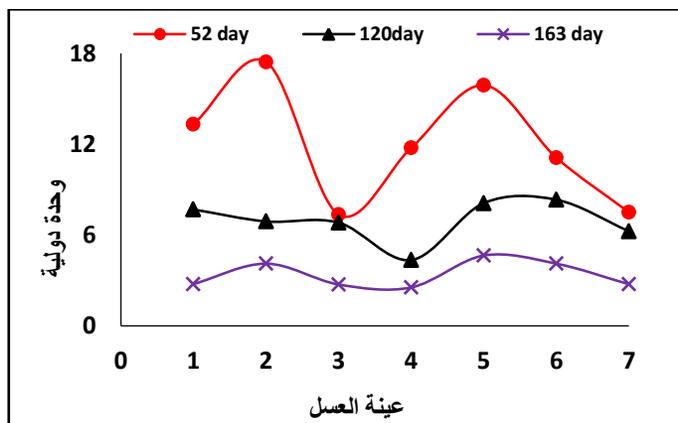
1.3 دراسة تأثير شروط الحفظ والتخزين في نشاط أنزيم الدياستاز:

درس تأثير شروط الحفظ والتخزين في نشاط أنزيم الدياستاز عند درجات الحرارة (25; -4) م° خلال فترات زمنية (52; 120; 163) يوم، والنتائج مبينة في الشكلين (2,3).



الشكل (2) تأثير شروط التخزين في نشاط أنزيم الدياستاز في درجة حرارة (25 م°)

نلاحظ من الشكل (2) تناقص فعالية أنزيم الدياستاز للعينات المحفوظة في درجة حرارة المخبر بشكل متفاوت للعينات المدروسة، وهذا يتفق مع الدراسة التي قام بها العالم Korkmaz وزملائه حيث تناقصت قيم العدد الدياستازي إلى أقل من 8 وحدة دولية لمجموعة من عينات العسل المحفوظة عند الدرجات (10; 22; 35) م° إلى بعد التخزين لمدة عام كامل. [20]



الشكل (3) تأثير شروط التخزين في نشاط أنزيم الدياستاز في درجة الحرارة (-4 م°)

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في محافظة حمص

نلاحظ من الشكل (3) تناقص فعالية أنزيم الدياستاز للعينات المحفوظة في الدرجة حرارة (4- م°) بشكل متفاوت، وهذا يتفق مع الدراسة التي قام بها العالم Kędzierska وزملائه حيث تناقص نشاط أنزيم الدياستاز بشكل كبير العينات العسل المحفوظة عند الدرجة (20- م° ولمدة 18 شهر [21])، وبالمقارنة ما بين الشكلين (2;3) نلاحظ أن عسل الشوكيات كان الأفضل تقريباً استناداً إلى قيمة العدد الدياستازي بالمقارنة مع الأنواع الأخرى.

2. دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

2.1. تحديد قيم الناقلية:

حددت قيم الناقلية، وتم توضيح القيم في الجدول (3).

الجدول (3) قيم الناقلية الكهربائية لعينات العسل

نوع العسل						
المختلطة	الكينا	الشوكيات	حبة البركة	الكزيرة	اليانسون	شوك الدردار
0.30	0.42	0.34	0.31	0.32	0.33	0.30
لم تتضمن المواصفة القياسية السورية الحد المسموح به للناقلية الكهربائية في العسل						

تراوحت قيم الناقلية لعينات العسل المدروسة ما بين (0.42-0.30 ms)، وبالمقارنة مع دراسة قام بها الباحث محمد المصري لـ 30 عينة من العسل السوري حيث تراوحت قيم الناقلية ما بين (0.902-0.212 ms) وبمتوسط (0.441 ms)، وأشار إلى أن قيم الناقلية تعبر عن محتوى عينات العسل من أيونات الأملاح السالبة والموجبة والبروتينات، ويمكن من خلال هذا المؤشر التأكيد فعلياً أن العسل تم جمعه من رحيق الأزهار فقط [22].

2.2. تحديد قيم الحموضة الكلية لعينات العسل:

قيست الحموضة الكلية بالنسبة لعينات العسل المدروسة، أدرجت النتائج التي تم التوصل إليها في الجدول (4).

الجدول (4) قيم الحموضة الكلية لعينات العسل المدروسة

نوع العسل						
المختلطة	الكينا	الشوكيات	حبة البركة	الكزيرة	اليانسون	شوك الدردار
20.68	26.10	20.80	16.84	15.83	25.58	21.64
المواصفة القياسية السورية: يجب ألا تزيد نسبة الحموضة الكلية على 40 ميلي مكافئ/ كغ						

نلاحظ من الجدول (4) أن الحموضة الكلية بالنسبة لعينات العسل المدروسة تراوحت ما بين (15.83) ميلي مكافئ/ كغ بالنسبة لعسل الكزيرة و26.10 ميلي مكافئ/ كغ بالنسبة لعسل الكينا، وهذه النتيجة تتوافق مع دراسة قام بها العالم Prazina وزملائه على 18 عينة من العسل حيث تراوحت قيم الحموضة الكلية ما بين (13-34) ميلي مكافئ/ كغ [23]. تعود حموضة العسل لاحتوائه على العديد من الأحماض العضوية والأمينية.

2.3. تحديد قيم المواد غير الذوابة لعينات العسل:

حددت النسبة المئوية للمواد غير الذوابة (الشوائب) لعينات العسل المدروسة، أدرجت النتائج التي تم التوصل إليها في الجدول (5).

الجدول (5) كمية المواد غير الذوابة لعينات العسل المدروسة (%)

نوع العسل						
المختلطة	الكينا	الشوكيات	حبة البركة	الكزيرة	اليانسون	شوك الدردار
3.08	0.30	3.34	0.76	2.49	0.23	0.63
المواصفة القياسية السورية ألا تزيد نسبة المواد الصلبة غير الذائبة في الماء على 0.5 %، كتلة/كتلة						

تراوحت نسبة المواد غير الذوابة في عينات العسل ما بين 0.23% بالنسبة لعسل اليانسون و3.34% بالنسبة لعسل الشوكيات. وبمقارنة هذه القيم مع تلك المنشورة في دراسة أجريت لتحديد نسبة المواد غير الذوابة، إذا احتوت بعض أنواع من العسل (4.30 %; 4.50 %; 3.90 %; 4.30 %) لعسل الكينا وعسل اليانسون وعسل الشوكيات وعسل حبة البركة على الترتيب. يمكن أن تعود النسبة المرتفعة للمواد غير الذوابة في أنواع من العسل إلى وجود الشمع وشوائب مختلفة ومواد مختلفة مثل حبات الطلع إضافة لبعض أجزاء النحل والتي يمكن أن تكون قد امتزجت مع العينات أثناء قطف العسل من خلايا النحل [16].

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في محافظة حمص

2.4. تحديد قيم الرطوبة لعينات العسل:

حددت قيم الرطوبة لعينات العسل المدروسة، وضحت النتائج الجدول (6).

الجدول (6) قيم الرطوبة لعينات العسل المدروسة (%)

نوع العسل						
شوك الدردار	اليانسون	الكزبرة	حبة البركة	الشوكيات	الكينا	المختلطة
% 16.6	% 17.8	% 17.0	% 16.0	% 16.7	% 17.1	% 17.1
المواصفة القياسية السورية ألا تزيد النسبة المئوية للرطوبة عن 21 %						

تعود الفروقات في قيم الرطوبة ما بين العينات إلى اختلاف المصدر الزهري، ويعتبر تحديد محتوى عينات العسل من الرطوبة، من أهم المؤشرات على جودة العسل. تبين النتائج أن محتوى العينات من الرطوبة مطابق لمواصفات القياسية السورية (412) للعام 1987، حيث كانت جميع القيم أقل من (21%). هذا يدل على أن جميع عينات العسل قد قطفت وهي ناضجة وجاهزة للتخزين. وهذه النتيجة قريبة من النتيجة التي توصل إليها Dağ وزملائه التي أجريت لتحديد قيم الرطوبة (%) في العسل التركي إذ تراوحت القيم ما بين (15.50% - 19.70%) وبمتوسط 18.13%. [24]

2.5. تحديد اللون لعينات العسل:

حدد لون العسل للعينات المدروسة، والنتائج مبينة في الجدول (7).

الجدول (7) الدرجات اللونية لعينات العسل المدروسة حسب تصنيف USDA

لون العسل	Pfund(mm)	نوع العسل
عنبري فاتح	69.63	شوك الدردار
عنبري غامق	115.08	اليانسون
عنبري فاتح	74.22	الكزبرة
عنبري غامق	141.37	حبة البركة
عنبري غامق	117.74	الشوكيات
عنبري	86.42	الكينا
عنبري غامق	125.82	المختلطة

قورنت درجات اللون لعينات العسل المدروسة مع سلم المقياس اللوني USDA حيث تراوحت الألوان ما بين اللون العنبري الفاتح بالنسبة لعسل (شوك الدردار، والكزبرة)

وعنبري بالنسبة لعسل الكينا إلى العنبري الغامق بالنسبة لعسل (يانسون، حبة البركة الشوكيات، المختلطة). [25]، يعود لون العسل لعوامل داخلية مثل احتواء العسل على العديد من العناصر المعدنية الأصبغة المعروفة بخصائصها المضادة للأكسدة والمسؤولة عن منح العسل لونه مثل الكاروتينات - الفلافونيدات الفينولات وحبوب الطلع واختلاف نوع النبات، مع الإشارة إلى اختلاف لون العسل لنفس النبات من منطقة إلى أخرى. أما العوامل الخارجية المؤثرة في لون العسل فتشمل كمية الشوائب والغبار وتعرضه لدرجة الحرارة ونوع التربة. [26-27]

2.6. تحديد السكريات:

حددت قيم السكريات المرجعة والكلية وقيم السكرز لعينات العسل المدروسة، وأدرجت النتائج التي تم التوصل إليها في الجدول (8).

الجدول (8) محتوى عينات العسل المدروسة من السكريات

العينات المدروسة	السكر الكلي (%)	السكر المرجع (%)	السكرز (%)
شوك الدرار	79.60	71.31	8.29
اليانسون	76.79	70.42	6.37
الكزيرة	76.51	74.86	1.65
حبة البركة	76.47	73.97	2.50
الشوكيات	75.12	74.31	0.81
الكينا	77.07	66.00	11.07
المختلطة	72.22	69.08	2.98
المواصفة القياسية السورية: يجب ألا تزيد نسبة السكرز على 10 %، كتلة/كتلة. يجب ألا تقل نسبة السكر المرجع عن 60 % كتلة/كتلة.			

نلاحظ من الجدول (8) محتوى عينات العسل من السكريات الكلية تراوحت ما بين 79.60% لعسل شوك الدرار و72.22% للعينات المختلطة وهذا عائد إلى اختلاف المصدر الزهري، وبالمقارنة مع دراسة قام بها العالم Dizaji وزملائه على 15 عينة من العسل حيث تراوحت قيم السكريات الكلية ما بين (79.0-82.0%). تراوحت قيم

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في محافظة حمص

السكرور ما بين (7.8%-8.3%) حيث تختلف كمية السكريات تبعاً لنسج العسل وباختلاف نوع الرحيق الزهري. [28-29]. تبين النتائج أن أغلب عينات العسل المدروسة كانت موافقة للمواصفة القياسية السورية للعام (1987) من حيث قيم السكريات الكلية والمرجعة وقيم السكرور، وهذا مؤشر على عدم وجود غش بإضافة الغلوكوز أو شراب الفركتوز في العينات المدروسة.

الاستنتاجات

1. بينت النتائج اختلاف محتوى عينات العسل المدروسة في نشاط أنزيم الدياستاز، حيث وجد أن عسل الشوكيات هو الأفضل فقد بلغت فعالية الأنزيم (21.43) وحدة دولية، في حين بلغت القيم (11.49; 15.15; 15.63; 10.71; 19.87; 14.29) لعينات العسل (شوك الدردار واليانسون والكزبرة وحب البركة والكينا والمختلطة) على التوالي وذلك تبعاً لنوع المصدر الزهري.
2. تتاقت فعالية أنزيم الدياستاز بشكل كبير لجميع عينات العسل عند درجات الحرارة المرتفعة ومع الزمن للعينات المحفوظة في درجة حرارة المخبر وعند الدرجة 4- م°.
3. تباينت عينات العسل المدروسة في محتواها من الرطوبة وفي كمية السكريات الكلية وقيم الحموضة الكلية وقيم الناقلية لعينات العسل (شوك الدردار واليانسون والكزبرة وحب البركة والشوكيات والكينا والمختلطة)، تبعاً لمصدر الرحيق الزهري.
4. دلت نتائج الدراسة الكيميائية مطابقة عينات العسل المدروسة للمواصفات القياسية السورية المعتمدة لتحديد جودة العسل.

التوصيات

1. اعتماد قيم الناقلية الكهربائية في قياس جودة العسل السوري باعتباره معيار جيد لتحديد فيما إذا كان العسل تم جمعه من الرحيق أم لا.
2. ننصح المستهلكين بضرورة شراء العسل مرفقاً بشهادة تحليل من مخابر مديرية التموين ومخابر الرقابة الغذائية، باعتبار أن العسل من أكثر المواد الغذائية المعرضة لعمليات الغش.
3. حفظ العسل بعيداً عن التعرض المباشر للضوء كضوء الشمس ودرجات الحرارة العالية.

References

- [1]. FREITAS, M.C.; PACHECO; A.M.G., FERREIRA; E.; 2006 - **Nutrients and other elements in honey from Azores and mainland Portugal**, *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 270, pp: 123-130.
- [2]. SAMPATH KUMAR, K. P.; BHOWMIK, D.; BISWAJIT, C.; CHANDIRA, M.R.; 2010 -**Medicinal uses and health benefits of honey: an overview**, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, Vol.2, pp:385–395.
- [3]. AL-HATAMLEH, M. A. I.; HATMAL, M. M.; KAMRAN SATTAR, K.; AHMAD, S.; MUSTAFA, M.Z.; BITTENCOURT, M.D.; MOHAMUD, R.; 2020 - **Antiviral and Immunomodulatory Effects of Phytochemicals from Honey against COVID-19: Potential Mechanisms of Action and Future Directions**, *Molecules*, Vol.25, pp:5017-5040.
- [4]. DENG, J.; 2018- **Biochemical properties, antibacterial and cellular antioxidant activities of buckwheat honey in comparison to Manuka honey**, *Food Chemistry*, Vol.252, pp: 243–249.
- [5]. DEALMEIDA, A. M. M; 2016- **Antioxidant Capacity, Physicochemical and Floral Characterization of Honeys from the Northeast of Brazil**, *Virtual Chemistry Magazine*, Vol. 8, pp: 57–77.
- [6]. BOGDANOV, S.; JURENDIC, T.; SIEBER, R; GALLMANN, P, 2008 - **Honey for Nutrition and Health: A Review**, *American American College of Nutrition*; Vol.27, pp:677-689.
- [7]. COLLINS, A. M.; WILLIAMS, V.; EVANS, J. D; 2004- **Sperm storage and ant oxidative enzyme expression in the honey bee, Apis Mellifera**, *Insect Molecular Biology*, Vol. 13, PP: 141–146.
- [8]. BODGANOV, S.; 2002- **Harmonised Methods of the International Honey Commission**, *International Honey Commission M*, pp. 1–63.
- [9]. CHUTTONG, B.; CHANBANG, Y.; SRINGARM, K.; BURGETT, M.; 2016- **Physicochemical Profiles of Stingless Bee**

(Apidae: Meliponini) Honey from South East Asia (Thailand).

Food Chemistry, Vol. 192, pp: 149-155.

[10]. BOGDANOV, S.; 2009- **Harmonized methods of the International Honey Commission. International Honey Commission, International Honey Commission**, *International Honey Commission*, pp: 1-61.

[11]. ADEBIYI, F.; AKPAN, I.; OBIJUNWA, E.I.; OLANIYI, H.B.; 2004 - **Chemical / Physical Characterization of Nigerian Honey. Pakistan Journal of Nutrition**, Vol.3, pp: 278-281.

[12]. ASSOC, J.; 1992- **MAFF validated method V19 for acidity in honey**, *Public Analysts*, Vol.28, pp:171-175.

[13]. ASSOCIATION OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS; 1995- **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 16th ed., Vol. II. Method 969.38b.

[14]. AOAC 969.38B /; 1992-**Validated method V21 for moisture in honey**, *J. ASSOC. Public Analysts*, Vol, 28, PP: 183-187.

[15]. WHITE, J. W., BEATY, M. R., EATON, W. G., HART, B., HUSER, W., ... TEAS, J. ;1984- Instrumental Color Classification of Honey: Collaborative Study. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, Vol, 2867, pp:1129-1131.

[16]. جورج سعور، مثنى أحمد، علي خضر؛ (2009)- **تعيين العناصر النزرة في العسل السوري باستخدام تقنية التفلور بالأشعة السينية (XRF).**

[17]. BORGES, J. G.; CARVALHO, A., G., SOUZA SANTANA, L.L.D.D.; COSTA MOTA, C. M.; 2019- **Appis Melifera Honey Marketed in Cities of Petrolina-Pe and Juazeiro-Ba : Physicochemical Properties and Adulterating**; *International Journal of Recent Academic Research*, Vol. 1, pp: 328-332.

[18]. م. ق. س (1987)، **المواصفة القياسية السورية لتحديد خصائص الجودة**

في أنواع العسل السوري و /412/، هيئة المواصفات القياسية السورية.

[19]. TOSI, E.; MARTINET, R.; ORTEGA, M.; LUCERO; H., RE, E.;2008- **Honey diastase activity modified by heating**, *Food Chemistry* Vol. 106, PP: 883-887.

- [20]. KORKMAZ, S.D.; KÜPLÜLÜ, Ö.; 2017- **Effects of storage temperature on HMF and diastase activity of strained honeys**, *Ankara Üniv Vet Fak Derg*, Vol. 64, pp:281-287.
- [21]. KĘDZIERSKA-MATYSEK, M., FLOREK, M., WOLANCIUK, A., & SKAŁECKI, P.; 2016- PIOTR SKAŁECKI; 2016-**Effect of freezing and room temperatures storage for 18 months on quality of raw rapeseed honey (Brassica napus)**, *Journal Food Science Technol*, Vol.53, PP:3349–3355.
- [22]. المصري محمد محمود، خصائص الجودة في العسل السوري، مجلة جامعة البعث - المجلد 30.
- [23]. PRAZINA, N.; MAHMUTOVIĆMO.; 2017-**Analysis of Biochemical Composition of Honey Samples from Bosnia and Herzegovina**, *International Journal of Research in Applied*, Vol. 5, pp:73-78.
- [24]. DAĞ, B.; SIRALI, R.; TARAKÇI, Z.; 2017- **Investigation of Some Properties of Chestnut Honey Produced in Black Sea Region of Turkey**, *Batman University Journal of Life Sciences*, Vol 7, pp: 118-123.
- [25]. MALCOLM T.; SANFORD.; 2003 - **Honey Judging and Standards**, *University of Florida*, Vol.129, p:6
- [26]. MONIRUZZAMAN; 2013- **Evaluation of physicochemical and antioxidant properties of sourwood and other Malaysian honeys: A comparison with Manuka honey**, *Chemistry Central Journal*, Vol. 7, pp:1–12.
- [27. TERRAB, A.; RECAMALES, A.F.; HERNANZ, D. HEREDIA F. J.; 2004 - **Characterization of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents**, *Food Chemistry*, Vol.88, pp: 537–542.
- [28]. IFTIKHAR, F.; RASHID MAHMOOD, R.; ISLAM, N.; SARWAR, G.; MASOOD M. A.; SHAFIQ, H.; 2014- **Physicochemical Analysis of Honey Samples Collected from Local Markets of Rawalpindi and Islamabad**, *Pakistan, American Journal of Biochemistry* Vol.4, pp: 35-40.
- [29]. ASADI-DIZAJI, A.; MOENI-ALISHAH, F.; YAMINI, Y.;

دراسة التركيب الكيميائي والفيزيائي ونشاط أنزيم الدياستاز في بعض أنواع العسل المنتج في
محافظة حمص

EBRAHIMNEZHAD, Y.; ALI ASGHAR YARI; SHAHNAZ
ROUHNAVAZ; 2014 -**Physico-chemical Properties in Honey
from Different Zonal of East Azerbaijan**, *Biological Forum – An
International Journal*, Vol.6, pp: 203-207.